

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VIRIDIANE VIANNA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE DESLIGNIFICAÇÃO
COM OXIGÊNIO E DE BRANQUEAMENTO ECF DE POLPA CELULÓSICA

CURITIBA
2009

VIRIDIANE VIANNA

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DO PROCESSO INDUSTRIAL DE DESLIGNIFICAÇÃO
COM OXIGÊNIO E DE BRANQUEAMENTO ECF DE POLPA CELULÓSICA

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, como parte das exigências para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Itsuo Yamamoto.

CURITIBA
2009

Vianna, Viridiane

Modelagem e simulação do processo industrial de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ECF de polpa celulósica / Viridiane Vianna. – Curitiba, 2009.
163 f. : graf.

Orientador: Carlos Itsuo Yamamoto
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciência da Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

1. Papel -- Indústria. 2. Polpa de madeira -- Branqueamento. I. Yamamoto, Carlos Itsuo. II. Título.

CDD 676.1

Catálogo na fonte pela Biblioteca de Ciência e Tecnologia da UFPR

Dedico este trabalho aos meus pais, Maria
Lúcia e Mauro, e ao meu irmão, Vinicius.
Pessoas essenciais em minha vida. Obrigada
pelo amor, carinho e presença.
Dedico também aos amigos que fiz, refiz e
farei.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por estar sempre presente em minha vida.

Ao professor doutor Carlos Itsuo Yamamoto, pelos ensinamentos, orientação, confiança, e principalmente pelo suporte, amizade e pelas idéias motivadoras desse trabalho.

Ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Paraná (PPGEQ), pela oportunidade, e aos demais professores desse programa, responsáveis por engrandecer meus conhecimentos. À equipe do Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos (LACAUT) pelo apoio e amizade.

À indústria Klabin Papéis Monte Alegre, em especial aos Engenheiros Sidney Zattoni e Osvaldo Vieira, pelo voto de confiança, pelo fornecimento dos dados necessários para o desenvolvimento dessa dissertação e, enfim, pela oportunidade de permanecer na indústria para a realização desse trabalho. Aos operadores da linha de fibras, em especial do branqueamento, pela paciência, dedicação e amizade. À Carolina Proença Stonoga, por trazer alegria aos meus dias.

Ao Engenheiro Larry S. Wasik, criador do software CADSIM Plus, pela colaboração e ajuda no trabalho com o simulador, e por estimular o processo criativo no desenvolvimento das simulações.

À minha família, por me guiarem e cuidarem dos meus passos.

Aos amigos do mestrado, em especial Tarcila Bueno dos Santos, pelo companheirismo. Aos amigos de Telêmaco Borba, que estiveram presentes durante o período que permaneci nessa cidade. Aos amigos de Curitiba, pelas risadas e descontração.

À CAPES, pelo auxílio financeiro.

Não quero ter a terrível limitação de quem
vive apenas do que é passível de fazer sentido.

Eu não: quero uma verdade inventada.

Clarice Lispector

RESUMO

O setor produtivo brasileiro de celulose e papel contribui de forma relevante para o desenvolvimento do Brasil. Para aumentar a competitividade das empresas brasileiras a nível internacional, os produtos devem possuir alto padrão de qualidade e alto valor agregado. Assim, a modelagem matemática e a simulação dos processos industriais garante a estabilização da produção. Este estudo apresenta o ajuste de modelos matemáticos para os processos de deslignificação com oxigênio e o desenvolvimento de modelos matemáticos para o branqueamento ECF para polpa celulósica de eucalipto. Realizou-se a modelagem matemática do processo de deslignificação com oxigênio para previsão do número kappa após o reator, com base em dois modelos cinéticos da literatura. Sendo que um desses modelos considera excesso de oxigênio no meio reacional. Os modelos apresentaram um erro relativo médio de 10 %. Para o processo de branqueamento ECF, composto pelos reatores D_{HT} , OP e D_1 , a abordagem seguida foi a modelagem empírica do processo, através de modelos não-lineares. Os reatores D_{HT} e OP foram modelados como uma única unidade reacional, o erro relativo médio em relação ao número kappa previsto foi de 18 %. Em relação ao reator D_1 , a variável modelada foi a alvura da polpa branqueada, e o modelo apresentou um erro relativo médio de 1 %. O ajuste de parâmetros das equações cinéticas foi realizado no *software* Matlab, através de métodos clássicos de otimização, como: BFGS, DFP, *Steepest Descent*, *Gauss Newton*, *Levenberg Marquardt* e *Simplex*. Os modelos foram incorporados no simulador comercial CADSIM Plus, com o intuito de prover uma ferramenta de otimização de processos para a área industrial. O simulador prevê variações para: número kappa de saída do processo de deslignificação, número kappa de saída do reator OP da seqüência de branqueamento e, alvura da polpa branqueada após processo. Os resultados dos modelos fenomenológicos para a deslignificação com oxigênio indicam que existe a possibilidade da planta estar operando com excesso de oxigênio. Apenas o modelo que considerou a presença do oxigênio na equação cinética foi capaz de ser implementado no simulador CADSIM Plus, gerando resultados consistentes, com um erro absoluto de ± 2 número kappa. O branqueamento ECF representado no simulador CADSIM Plus apresentou um erro absoluto de ± 1 número kappa, e ± 2 unidades de alvura. Os resultados em relação ao branqueamento ECF indicam que provavelmente há excesso de dióxido de cloro aplicado no reator D_{HT} .

Palavras-chave: Deslignificação com oxigênio. Branqueamento ECF. Modelagem matemática. Cinética de deslignificação. Modelagem empírica. Simulação de processos. Simulador CADSIM Plus.

ABSTRACT

The Brazilian productive sector of pulp and paper represents a relevant contribution for the development of Brazil. To increase the competitiveness of Brazilian companies at the international level, products must have high standards of quality and high added value. Thus, the mathematical modeling and simulation of industrial processes ensures the stability of production. This study presents the fit of mathematical models for the Oxygen Delignification process and the development of empirical mathematical models for the ECF bleaching of eucalyptus pulp. The mathematical modeling of Oxygen Delignification process estimates the kappa number after the reactor, based on two kinetic models given by the literature. One of these models considers oxygen excess in the reaction medium. The models showed a mean relative error of 10 %. For the ECF bleaching process, consisting of the D_{HT} , OP and D_1 reactors, the approach taken was the empirical modeling of the process through non-linear models. The reactors D_{HT} and OP were modeled as a single reaction unit, the mean relative error in relation to kappa number was 18 %. For the D_1 stage, the variable modeled was the brightness of the bleached pulp. The model had a mean relative error of 1 %. The adjustment of the kinetic parameters equations was done in Matlab software, using traditional methods of optimization, such as BFGS, DFP, Steepest Descent, Gauss Newton, Simplex and Levenberg Marquardt. The models were incorporated in the commercial simulator CADSIM Plus to provide an optimization tool to the pulp industries. The simulator predicts the kappa number after the oxygen delignification process, the kappa number after the OP stage of the ECF bleaching sequence and the brightness of the bleached pulp. The results of the phenomenological models for the Oxygen Delignification process indicate that possibly there is excess oxygen in the reaction medium. Only the model that considered the presence of the oxygen in the kinetic equation was able to be implemented in the simulator CADSIM Plus, generating consistent results, with an absolute error of ± 2 kappa number. The ECF bleaching represented in the CADSIM Plus simulator had an absolute error of ± 1 kappa number, and ± 2 units of whiteness. The results on the ECF bleaching indicate that there is probably excess of chlorine dioxide used in the D_{HT} stage.

Key words: Oxygen delignification. ECF bleaching sequence. Mathematical modeling. Delignification kinetics. Empirical modeling. Process simulation. CADSIM Plus simulator.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Composição do papel cartão para embalagens	29
Figura 2 - Ilustração da planta de deslignificação com oxigênio da Klabin Papéis Monte Alegre	37
Figura 3 - Ilustração da planta de branqueamento ECF da Klabin Papéis Monte Alegre	39
Figura 4 – Passos da transferência de massa durante o branqueamento com dióxido de cloro	52
Figura 5 – Alvura NORMALIZADA da polpa de saída do reator DHT no conjunto de 1719 padrões.....	72
Figura 6 – Número kappa NORMALIZADO da polpa de saída do digestor Esco no conjunto de 470 padrões	73
Figura 7 – Número kappa NORMALIZADO da polpa de entrada do reator DHT no conjunto de 470 padrões	73
Figura 8 – Número kappa NORMALIZADO da polpa de saída do reator OP no conjunto de 470 padrões.....	74
Figura 9 – Alvura NORMALIZADA da polpa de entrada do reator D1 no conjunto de 470 padrões.....	74
Figura 10 – Alvura NORMALIZADA da polpa branqueada no conjunto de 470 padrões.....	75
Figura 11 - Fluxograma do procedimento utilizado para o desenvolvimento do modelo fenomenológico	77
Figura 12 - Fluxograma do procedimento utilizado para o desenvolvimento do modelo empírico com parâmetros lineares	79
FIGURA 13 - Fluxograma do procedimento utilizado para o desenvolvimento do modelo empírico com parâmetros lineares e não lineares	80
FIGURA 14 - Exemplo de FLUXOGRAMA do software CADSIM PLUS	81
FIGURA 15 - Indicação do protocolo dde do software CADSIM PLUS como cliente.....	82
Figura 16 – Exemplo de lavagem do software CADSIM PLUS	83
Figura 17 – Curva de DESEMPENHO para lavadores à vácuo.....	84
Figura 18 - Exemplo de REATOR no software CADSIM PLUS	86
Figura 19 - Exemplo de CONTROLADOR NO software CADSIM PLUS	88
Figura 20 – FLUXOGRAMA De uma LINHA DE DESLIGNIFICAÇÃO NO software CADSIM PLUS	90
Figura 21 – FLUXOGRAMA De outra LINHA DE DESLIGNIFICAÇÃO NO software CADSIM PLUS	93
Figura 22 – FLUXOGRAMA DA linha ecf NO software CADSIM PLUS	94
Figura 23 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 1	102
Figura 24 – (a) ERRO ABSOLUTO e (b) erro RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 1	103
Figura 25 (A) – Perfil para o consumo de álcali ao longo da reação de deslignificação com oxigênio para O MODELO 1	104
Figura 25 (B) – Perfil de decaimento do numero kappa ao longo da reação de deslignificação com oxigênio para O MODELO 1	105
Figura 26 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 2	109
Figura 27 – (a) ERRO ABSOLUTO e (b) erro RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 2	109

Figura 28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 3.....	112
Figura 29 – (a) ERRO ABSOLUTO e (b) erro RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 3.....	113
Figura 30 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 4.....	116
Figura 31 – (a) ERRO ABSOLUTO e (b) erro RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 4.....	117
Figura 32 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO DHT E OP LINEAR.....	120
Figura 33 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO dht e op linear.....	121
Figura 34 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 5	125
Figura 35 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 5.....	126
Figura 36 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO D1 LINEAR	128
Figura 37 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO D1 linear.....	129
Figura 38 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 6	133
Figura 39 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 6.....	134
Figura 40 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 3 NO CADSIM PLUS.....	136
Figura 41 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 3 NO CADSIM PLUS	137
Figura 42 – VAZÃO MÁSSICA DE OXIGÊNIO DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO simulados pelo modelo 3	138
Figura 43 – VAZÃO VOLUMÉTRICA DE ÁLCALI DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO simulados pelo modelo 3	138
Figura 44 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO simulados pelo modelo 3.....	139
Figura 45 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA VAZÃO DE ÁLCALI simulados pelo modelo 3.....	140
Figura 46 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE ÁLCALI simulados pelo modelo 3.....	140
Figura 47 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 4 NO CADSIM PLUS.....	141
Figura 48 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 4 NO CADSIM PLUS	142
Figura 49 – VAZÃO MÁSSICA DE OXIGÊNIO DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO simulados pelo modelo 4	143
Figura 50 – VAZÃO VOLUMÉTRICA DE ÁLCALI DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO simulados pelo modelo 4	143
Figura 51 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO simulados pelo modelo 4.....	144

Figura 52 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA VAZÃO DE ÁLCALI simulados pelo modelo 4	145
Figura 53 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE ÁLCALI simulados pelo modelo 4	145
Figura 54 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 5 NO CADSIM PLUS	146
Figura 55 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 5 NO CADSIM PLUS.....	147
Figura 56 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 6 NO CADSIM PLUS	148
Figura 57 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 6 NO CADSIM PLUS.....	148
Figura 58 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR OP DE ACORDO COM O AUMENTO da vazão de álcali	150
Figura 59 – VARIAÇÃO da alvura de estocagem DE ACORDO COM o aumento da temperatura da polpa de entrada do reator d1.....	151

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Ranking dos produtores globais de celulose.....	28
Tabela 2: PARÂMETROS AJUSTADOS e número de iterações PARA O MODELO 1.....	100
Tabela 3: erros médios PARA O MODELO 1	101
Tabela 4: PARÂMETROS AJUSTADOS e número de iterações PARA O MODELO 2.....	106
Tabela 5: erros médios PARA O MODELO 2	106
Tabela 6: PARÂMETROS AJUSTADOS e número de iterações PARA O MODELO 3.....	110
Tabela 7: erros médios PARA O MODELO 3	111
Tabela 8: PARÂMETROS AJUSTADOS PARA O MODELO 4.....	114
Tabela 9: erros médios PARA O MODELO 4	115
Tabela 10: erros médios PARA O MODELO DHT E OP LINEAR	119
Tabela 11: erros médios E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO DHT E OP POTÊNCIA	122
Tabela 12: erros médios E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO DHT E OP EXPONENCIAL	123
Tabela 13: erros médios e número de iterações PARA O MODELO 5	124
Tabela 14: erros NORMALIZADOS (vv) PARA O MODELO 5	124
Tabela 15: erros médios PARA O MODELO D1 LINEAR	127
Tabela 16: erros médios E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 6.....	130
Tabela 17: erros médios e número de iterações PARA O MODELO D1 EXPONENCIAL .	131
Tabela 18: erros médios E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO D1 POTÊNCIA E EXPONENCIAL.....	132
Tabela 19: erros NORMALIZADOS (vv) PARA o modelo 6.....	132

LISTA DE SÍMBOLOS

$\%lignina$	Porcentagem de lignina presente na polpa
$a, b \text{ e } c$	Parâmetros estimados nos modelos ajustados
$a, b, c, d \text{ e } e$	Coeficientes estequiométricos
A_1, A_2	Constantes cinéticas que dependem do tipo de pré-branqueamento
A_3	Constante cinética que relaciona o consumo de dióxido de cloro com a redução do número kappa
A	Alvura
ADT/d	Tonelada de polpa seca ao ar (<i>air dry ton</i>) por dia
$A_{estimada}$	Alvura estimada pelo modelo empírico
bar	Unidade de pressão
$BFGS$	<i>Broyden Fletcher Goldfarb Shanno</i>
$^{\circ}C$	Graus Celsius
$C++$	Linguagem de programação pré-definida
CAD	Projeto assistido por computador (<i>Computer-Aided Design</i>)
Cl_2	Cloro elementar
Cl^{\cdot}	Íon cloreto
$[Cl^{\cdot}]$	Concentração de íon cloro
Cl^{\cdot}	Radical cloro
ClO^{\cdot}	Íon hipoclorito
ClO^{\cdot}	Radical hipoclorito
ClO_2	Dióxido de cloro
ClO_{20}	Carga inicial de dióxido de cloro
$[ClO_2]$	Concentração de dióxido de cloro
ClO_2^{\cdot}	Radical dióxido de cloro
ClO_2^-	Íon clorito
ClO_3^-	Íon clorato
$c_k, c_{k0}, c_{k\infty}$	Concentração dos grupos cromóforos, concentração inicial dos grupos cromóforos e concentração dos grupos cromóforos irremovíveis da polpa, respectivamente
COM	Modelo de objeto comum (<i>common object model</i>)
C_s	Consistência
$CSTR$	Reatores tanques contínuos agitados
d/dt	Derivada da variável em função do tempo
dM/dt	Acúmulo
D_0	Estágio inicial de branqueamento com dióxido de cloro convencional
D_1	Estágio final de branqueamento com dióxido de cloro convencional
D_2	Estágio final de branqueamento com dióxido de cloro convencional após o estágio D_1
DBO	Demanda bioquímica de oxigênio
DCS	Sistema de controle distribuído
DDE	<i>Dynamic Data Change</i>
DF	Fator de diluição (<i>dilution factor</i>)
DFP	<i>Davidon Fletcher Powell</i>
D_{HT}	Estágio de branqueamento constituído de dióxido de cloro a quente
DLM	<i>Dynamically linked modules</i>
DQO	Demanda química de oxigênio

DR	Razão de deslocamento (<i>displacement ratio</i>)
e	Erro em relação ao <i>setpoint</i>
Ea	Energia de ativação
E	Estágio de branqueamento constituído de extração alcalina
ECF	Processo de branqueamento de celulose livre de cloro elementar (<i>elemental chlorine free</i>)
$EFPG$	<i>Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques</i>
EO	Estágio de branqueamento constituído de extração alcalina com oxigênio
EOP, OP	Estágio de branqueamento constituído de extração alcalina com oxigênio e peróxido de hidrogênio
EP	Estágio de branqueamento constituído de extração alcalina com peróxido de hidrogênio
$F(P)$	Função da pressão
g	Gramas
g/L	Gramas por litro
h	Horas
H^+	Íon hidrogênio
$[H^+]$	Concentração de íon hidrogênio
$HO\bullet$	Radical hidroxila
H_2O	Água
H_2O_2	Peróxido de hidrogênio
$[H_2O_2], [H_2O_2]_{tot}$	Concentração do peróxido de hidrogênio
H_3O^+	Íon hidrônio
$HOCl$	Ácido hipocloroso
IC_i	Quantidade de grupos carboxila e fenólicos na polpa
J/mol	Joules por mol
k	Constante da equação da taxa de reação
ku, ks	Constante da taxa de reação inicial e final, respectivamente
k_0	Fator de frequência da expressão de Arrhenius
K	Número kappa
K	Kelvin
K	Ganho do controlador
K_C	Ganho proporcional do controlador
K_0	Número kappa inicial da polpa
K_1, K_2	Número <i>kappa</i> das ligninas de remoção fácil e difícil, respectivamente
K_D	Quantidade de cromóforos presente na polpa
K_{D0}	Coeficiente inicial de absorção de luz
$K_{D\infty}$	Coeficiente de absorção da lignina não removível
$K_{estimado}$	Número kappa estimado pelo modelo fenomenológico ou pelo modelo empírico
K_f, K_s	Número kappa das ligninas de reação rápida e lenta, respectivamente
$K_{n\grave{a}o-reativa}, K_{\infty}$	Número kappa das ligninas não reativas
K_{real}	Número <i>kappa</i> da polpa
$Kappa_Cadsim$	Número kappa estimado pelo simulador CADSIM Plus
$Kappa_PI$	Número kappa proveniente do software PI
kg	Quilograma
kg/h	Quilograma por hora
kg/adt	Quilogramas por tonelada de polpa seca ao ar (<i>air dry ton</i>)
kgf/cm^2	Quilograma força por centímetro quadrado

kJ/mol	Quilo joule por mol
kJ/kmol	Quilo joule por quilomol
kJ/kgmolK	Quilo joule por quilomol Kelvin
kPa	Quilo Pascal
li	Função do número kappa inicial (K_0), carga inicial de dióxido de cloro (ClO_{20}), e temperatura (T)
L/min	Litros por minuto
L_D	Unidade de peso de licor descarregado com a manta por unidade de peso da polpa absolutamente seca
L_S	Unidade de peso de licor aplicado pelos chuveiros
M	Vazão mássica
M_{IN}	Vazão mássica de entrada do tanque
min	Minutos
m, n	Expoentes das concentrações químicas nos modelos cinéticos
m^2/kg	Metro quadrado por quilograma
m^3/h	Metro cúbico por hora
mol/L	Mol por litro
M_{OUT}	Vazão mássica de saída do tanque
nm	Nanômetros
Na	Sódio
$NaOH$	Hidróxido de sódio
$NaOH_{in}$	Vazão volumétrica de hidróxido de sódio aplicada ao processo
$NaOH_{res}$	Vazão volumétrica de hidróxido de sódio que sai do processo
N	Número de pontos amostrados
O_2	Quantidade de oxigênio consumida
$O2_{in}$	Vazão volumétrica de oxigênio aplicada ao processo
$O2_{res}$	Vazão volumétrica de oxigênio que sai do processo
$[O_2]$	Concentração de oxigênio
OH	Íon hidroxila
$[OH]$	Concentração de álcali
OPC	Protocolo OLE para controle de processos
$p_{1..n}$	Parâmetros não lineares
P	Pressão
$P\&ID$	Diagrama de instrumentação (<i>Piping and Instrumentation Diagram</i>)
PI	Software de aquisição de dados industriais
PI	Controlador proporcional integral
PID	Controlador proporcional integral derivativo
P_{O_2}	Pressão parcial do oxigênio
pH	Potencial Hidrogeniônico
pH_i	pH inicial
pKa	Constante de dissociação
pK_i	Constante de dissociação para a quantidade de grupos carboxila e fenólicos
q	Ordem aparente da reação
Q	Vazão volumétrica
R	Constante universal dos gases
R^2	Coefficiente de correlação linear
$R_{[H_2O_2]_{tot}}$	Taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio
$RATE_TERM$	Concentração ou pressão parcial de algum componente reacional
$RATE_POWER$	Potência do componente químico

S_D	Concentração de sólidos dissolvidos da descarga
S_F	Concentração de sólidos dissolvidos da alimentação
SR	Razão do sinal do controlador
S_S	Concentração de sólidos dissolvidos do chuveiro
S_x	Desvio padrão do conjunto de pontos do intervalo
S_x^2	Variância do conjunto de pontos do intervalo
$SCADA$	<i>Supervisory Control and Data Acquisition</i>
t	Tempo de residência do reator
t	Toneladas
t_{polpa}	Toneladas de polpa
t/a	Toneladas por ano
t/h	Toneladas por hora
T	Temperatura da reação
W	Vazão mássica
WR	Razão de lavagem (<i>wash ratio</i>)
\bar{x}	Valor médio do conjunto de pontos do intervalo
x_{norm}	Variável normalizada
x_{inf}, x_{sup}	Limites inferior e superior do intervalo de normalização, respectivamente

SÍMBOLOS GREGOS

α	Parâmetro estimado pelo modelo ajustado, parâmetro de inclinação
α	Constante estequiométrica
Δ	Calor
ΔClO_2	Consumo molar de dióxido de cloro
ΔE	Variação de energia
ΔK	Variação do número <i>kappa</i>
$\Delta[NaOH]$	Variação da concentração de álcali
ΔK	Variação no número kappa
ΔR	Fração do reagente limitante
Δt	Fração de tempo
τ_D	Constante derivativa, controle PID
τ_I	Constante integral, controle PID

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	7
RESUMO	9
ABSTRACT	11
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	13
LISTA DE TABELAS	17
Capítulo 1 – Introdução	27
MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO.....	27
OBJETIVOS DO TRABALHO.....	30
ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	31
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	33
2.1 INTRODUÇÃO.....	33
DESCRIÇÃO DO PROCESSO.....	36
MODELOS CINÉTICOS.....	39
2.3.1 Modelos cinéticos da deslignificação com oxigênio	41
2.3.1.1 <i>Modelo Generalizado da Deslignificação com Oxigênio</i>	42
2.3.1.2 <i>Modelo de Agarwal, Genco, Cole e Miller (1999)</i>	43
2.3.1.3 <i>Modelo de Violette (2003)</i>	44
2.3.1.4 <i>Modelo de Rubini (2006)</i>	45
2.3.2 Modelos cinéticos do branqueamento ECF	48
2.3.2.1 <i>Modelo de Germgard e Teder (1980)</i>	53
2.3.2.2 <i>Modelo de Gustafson e Lewis (2002)</i>	53
2.3.2.3 <i>Modelo de Axegård e Svensk (1979)</i>	55
2.3.2.4 <i>Modelo de Teder e Tormund (1977)</i>	56
2.3.2.5 <i>Modelo de Calais, Jain e Mortha (2008)</i>	57
SIMULADORES DE CELULOSE E PAPEL.....	60
2.4.1 WinGEMS	62
2.4.2 IDEAS	63
2.4.3 CADSIM Plus.....	64
ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	66
Capítulo 3 – Metodologia.....	69
COLETA DE DADOS.....	69
TRATAMENTO DOS DADOS.....	71
DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO.....	75
DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS EMPÍRICOS DO BRANQUEAMENTO ECF.....	78
METODOLOGIA DE CÁLCULO DOS MÓDULOS DO SIMULADOR CADSIM PLUS.....	80
Módulo para simulação da lavagem da polpa	83
Módulo para simulação de reatores	85
Módulo para simulação de tanques	87
Módulo para simulação de controladores.....	88
METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO DO MODELO NO SIMULADOR CADSIM PLUS.....	89
Metodologia de desenvolvimento do modelo do processo de deslignificação com oxigênio	90
Metodologia de desenvolvimento do modelo do processo de branqueamento ECF.....	94

Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	97
MODELAGEM DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO.....	97
4.1.1 Ajuste do Modelo 1.....	99
4.1.2 Ajuste do Modelo 2.....	105
4.1.3 Ajuste do Modelo 3.....	110
4.1.4 Ajuste do Modelo 4.....	114
MODELAGEM DO BRANQUEAMENTO ECF.....	118
4.2.1 Ajuste do Modelo 5.....	119
4.2.2 Ajuste do Modelo 6.....	127
SIMULADOR CADSIM PLUS.....	135
4.3.1 Simulação de uma linha de deslignificação com oxigênio	135
4.3.2 Simulação de outra linha de deslignificação com oxigênio	141
4.3.3 Simulação da linha de branqueamento ECF	146
Capítulo 5 – Conclusões	153
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros.....	157
REFERÊNCIAS	159
GLOSSÁRIO	163

Capítulo 1 – Introdução

MOTIVAÇÃO PARA O TRABALHO

A unidade Klabin Monte Alegre, em Telêmaco Borba, no Paraná, inaugurou o Projeto Klabin MA-1100, que elevou a capacidade de produção de papel cartão da fábrica de 700 mil toneladas para 1,1 milhão de t/a. O projeto colocou a Unidade Monte Alegre, atualmente a maior fábrica de papéis do Brasil, entre as dez maiores fábricas de papel do mundo, e a Klabin como sexta maior fabricante global de cartões de fibras virgens. O projeto de expansão MA-1100, além de aumentar a capacidade produtiva da companhia, colocou a empresa em uma excelente posição no mercado global, com custos de produção e de distribuição altamente competitivos.

O setor produtivo brasileiro de celulose e papel contribui de forma relevante para o desenvolvimento do Brasil. Em 2007, o país atingiu a sexta posição no *ranking* dos maiores produtores globais de celulose, ultrapassando o Japão e aproximando-se do patamar dos grandes produtores europeus, como Suécia e Finlândia. Nesse mesmo ano, o país foi o décimo primeiro maior produtor de papel, segundo o relatório estatístico anual de 2007 e 2008 da Associação Brasileira de Celulose e Papel (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL (BRACELPA), 2008), como mostra a Tabela 1.

TABELA 1: RANKING DOS PRODUTORES GLOBAIS DE CELULOSE

MAIORES PRODUTORES MUNDIAIS DE CELULOSE E PAPEL 2007 (Preliminar)			
CELULOSE		PAPEL	
País	1000 t.	País	1000 t.
1. EUA	53.215	1. EUA	84.073
2. Canadá	23.677	2. China	65.000
3. China	18.160	3. Japão	31.106
4. Finlândia	13.066	4. Alemanha	22.655
5. Suécia	12.240	5. Canadá	18.170
6. Brasil	11.998	6. Finlândia	14.151
7. Japão	10.884	7. Suécia	12.066
8. Rússia	7.370	8. Coreia do Sul	10.703
9. Indonésia	5.672	9. Itália	10.009
10. Chile	3.550	10. França	10.006
11. Índia	3.250	11. Brasil	9.008
		12. Indonésia	8.862
TOTAL MUNDO	192.177		381.551

FONTE: Bracelpa (2008)

Para as empresas brasileiras aumentarem ainda mais a competitividade a nível internacional, os produtos gerados devem possuir alto valor agregado, atingir padrões internacionais de qualidade e garantir a preservação do meio ambiente. Isso é feito através de melhorias contínuas no processo, por meio de diversos indicadores industriais como produtividade, redução de perdas em processos, diminuição das falhas em equipamentos e estabilidade da qualidade do produto. Assim, investir na área de pesquisa e em inovações tecnológicas visa o aprimoramento dos principais parâmetros de qualidade e produtividade industriais.

No setor de produção de celulose de fibra curta branqueada, a produção brasileira aumentou de 2,2 milhões de toneladas, em 1988, para 9,5 milhões de toneladas em 2007. A indústria de papel e celulose Klabin Papéis MONTE ALEGRE é a quarta maior produtora brasileira de celulose, e foi responsável por 10,57 % da produção nacional em 2007 (BRACELPA, 2008).

A Klabin MONTE ALEGRE é uma empresa que produz madeira, papel cartão para embalagem, embalagens de papelão ondulado e sacos. A unidade de Monte Alegre tem como

principais produtos o papel cartão para embalagens e o *kraftliner* para caixas de papel ondulado. Toda a produção de celulose branqueada dessa unidade destina-se para o consumo próprio. A celulose branqueada é aplicada na cobertura no papel cartão, um produto resultante da união de várias camadas de papel sobrepostas, como está ilustrado na Figura 1. A superfície branca responsabiliza-se por conferir características de impressão ao papel.

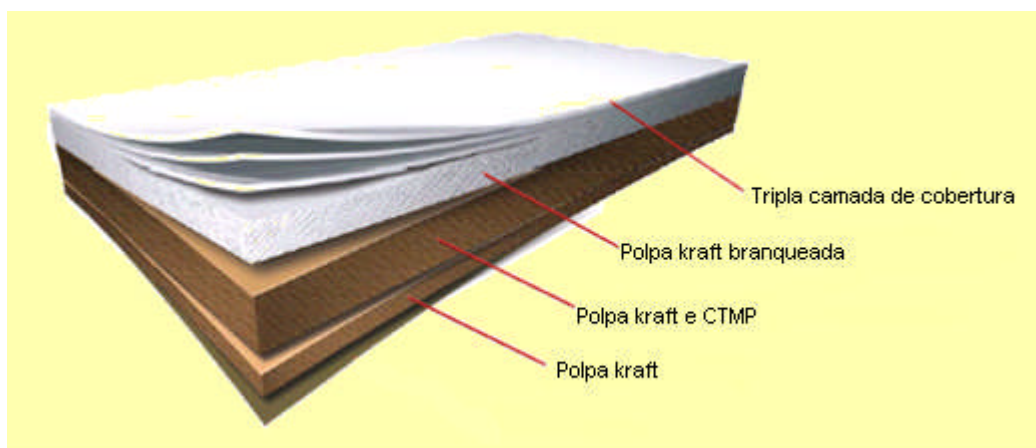


FIGURA 1 - COMPOSIÇÃO DO PAPEL CARTÃO PARA EMBALAGENS

FONTE: Klabin Papéis MONTE ALEGRE (2008)

Para produzir uma polpa branqueada dentro dos padrões de qualidade, e que atenda às expectativas dos clientes, avalia-se o processo de branqueamento através de parâmetros que indicam a evolução do processo, tais como: qualidade do produto, custo, saúde, segurança e meio-ambiente. O aumento no custo dos produtos químicos, a demanda mais restrita dos clientes e regulamentações ambientais cada vez mais rígidas para os efluentes do branqueamento incentivam e justificam a necessidade de um estudo sobre a estabilização da produção de polpas branqueadas.

O processo de branqueamento inicia-se pela deslignificação com oxigênio e segue para o branqueamento através do processo livre de cloro elementar (ECF – *elemental chlorine free*). O branqueamento ECF ocorre em uma sequência contínua de diversos estágios de branqueamento, com estágios de lavagem intermediária entre eles. O primeiro estágio é conhecido como deslignificação com dióxido de cloro, o segundo é uma extração alcalina, e o terceiro é responsável pelo aumento da alvura, através da reação com dióxido de cloro.

Devido à complexidade das reações de branqueamento entre os agentes químicos aplicados e a lignina, ainda não existe uma descrição completa das transformações químicas que ocorrem durante o branqueamento. São processos que possuem um grande número de

variáveis, as quais influenciam direta ou indiretamente o progresso da reação, sendo grande o interesse na pesquisa de melhorias nas técnicas de controle e otimização do processo. Na maioria dos casos, a preocupação é o aperfeiçoamento de unidades industriais existentes. Isso é feito através da modelagem matemática, análise e simulação do processo, os quais reduzem consideravelmente os custos e riscos inerentes à realização de experimentos no processo fabril.

A química da deslignificação com oxigênio e do branqueamento com dióxido de cloro têm sido amplamente estudadas nos últimos anos. Diversos pesquisadores propuseram o comportamento estático e dinâmico do processo de várias partes do processo de branqueamento. Uma aproximação seguida foi basear a modelagem na rede de reações químicas de cada estágio. Nessa aproximação, representou-se cada estágio de branqueamento controlado pela taxa de reação e modelou-se cada estágio sob as leis da cinética convencional.

Equações cinéticas para cada reação foram desenvolvidas e identificaram-se os parâmetros cinéticos a partir de dados laboratoriais, ou de dados provenientes de processos fabris, para os estágios com oxigênio, dióxido de cloro e de extração.

OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo do presente trabalho é obter modelos cinéticos representativos dos processos de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ECF de polpa celulósica, com posterior representação do processo no simulador CADSIM Plus.

A abordagem seguida foi realizar o ajuste do modelo de deslignificação com oxigênio baseado em modelos fenomenológicos encontrados na literatura. Um dos autores considera excesso de oxigênio no meio reacional, assim é possível prever se o processo industrial está operando com excesso ou não desse reagente.

Utilizou-se métodos clássicos de otimização para a identificação dos parâmetros cinéticos, como: o fator de frequência de Arrhenius, a energia de ativação e os expoentes das concentrações das espécies químicas envolvidas na reação.

No caso do branqueamento ECF, desenvolveu-se modelos empíricos para os estágios de reação, devido à especificidade dos dados disponíveis. Primeiramente, criou-se modelos com parâmetros lineares e, em seguida, modelos com parâmetros não-lineares, em forma de

potência e expoente. A identificação dos parâmetros dos modelos também foram realizadas através do uso de métodos clássicos de otimização.

Os métodos clássicos de otimização utilizados em todo trabalho foram: BFGS, DFP, *Steepest Descent*, *Gauss Newton*, *Levenberg-Marquardt* e *Simplex*.

A modelagem foi feita com o intuito de desenvolver modelos matemáticos capazes de representar adequadamente tal parte do processo de fabricação de celulose da Klabin Papéis Monte Alegre.

Com os modelos ajustados, representou-se os processos de deslignificação com oxigênio e branqueamento ECF no simulador comercial CADSIM Plus, que mostra o desenvolvimento do processo através de balanços de massa e energia. Assim, o simulador torna-se capaz de representar o processo pela previsão dos parâmetros de qualidade avaliados no branqueamento, tais como: número kappa e alvura da polpa branqueada.

Esse simulador tem o intuito de prover um instrumento útil e de fácil aplicação industrial. Através desse simulador, as condições de operação podem ser alteradas e limites podem ser estipulados para as principais variáveis do processo, ou seja, as condições operacionais podem ser otimizadas e depois implementadas no processo.

ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

No capítulo 2 apresenta-se a revisão bibliográfica desse trabalho. Inicialmente expõe-se a descrição do processo industrial da planta de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ECF (*Elemental Chlorine Free*) da indústria de papel e celulose Klabin Papéis Monte Alegre, passo fundamental para o entendimento e simulação do processo. Em seguida, apresentam-se os modelos cinéticos descritos por diversos autores da literatura e, por fim, mostram-se os simuladores comerciais utilizados em processos de celulose e papel.

O capítulo 3 apresenta a metodologia empregada nesse estudo, descrevendo-se a coleta e análise dos dados adquiridos na fábrica, adiante se prossegue com a descrição do simulador comercial CADSIM Plus e da explanação de seus modelos empregados para representação do processo. Dentre eles encontram-se os equipamentos de lavagem da polpa, reatores químicos, tanques e controladores utilizados no processo. Por fim, descreve-se a metodologia utilizada para a criação do modelo de simulação de unidades de deslignificação com oxigênio, e do

processo de branqueamento ECF da indústria de papel e celulose Klabin Papéis Monte Alegre.

Discutem-se os resultados obtidos com o ajuste de parâmetros e com simulador proposto no capítulo 4, feito através de gráficos de tendência do processo real e do modelo para as diversas variáveis processuais. Outro método empregado para a avaliação dos resultados é a comparação entre os valores obtidos experimentalmente e os valores simulados.

Finalmente, no capítulo 5, apresentam-se as conclusões desse trabalho, e também são feitas sugestões para melhorias desse trabalho e para trabalhos futuros.

As atividades foram desenvolvidas na indústria Klabin Papéis Monte Alegre e no LACAUT (Laboratório de Análises de Combustíveis Automotivos) na UFPR (Universidade Federal do Paraná).

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica

Inicialmente, esse capítulo preocupa-se em descrever o processo industrial da indústria de papel e celulose Klabin Papéis Monte Alegre. O processo é composto pela unidade de deslignificação com oxigênio, que possui duas linhas processuais paralelas, e pelo processo de branqueamento de celulose ECF. Com o projeto de expansão MA-1100 dessa unidade, a Klabin aumentou sua capacidade de produção em aproximadamente 60 %. Para isso foram necessárias algumas alterações no processo, como a adição de mais uma linha de deslignificação com oxigênio. Outra alteração significativa foi a implantação do processo de branqueamento ECF.

Em seguida, descrevem-se os modelos cinéticos encontrados na literatura para tais processos. Esses modelos caracterizam-se por descrever, da melhor maneira possível, a interação entre a lignina previamente deslignificada no processo de cozimento e os químicos responsáveis pelo branqueamento da polpa.

Para concluir a revisão bibliográfica, expõem-se os simuladores específicos para indústrias de celulose e papel, e suas principais aplicações no mercado.

2.1 INTRODUÇÃO

Existem duas classes de madeira, conhecidas como *hardwood* e *softwood*. A madeira do tipo *hardwood* possui fibras curtas, como no caso do eucalipto e, a madeira do tipo *softwood* possui fibras longas, como no caso do pinus. A composição da matéria-prima utilizada tanto na polpação quanto no branqueamento influencia a qualidade e a eficiência desses processos. Geralmente, polpas *hardwood* são mais fracas do que as *softwood* por serem menores em comprimento. Entretanto, as polpas *hardwood* são mais fáceis de branquear, pois possuem menos lignina do que as *softwood* (17 a 26 % contra 20 a 32 %) (TESSIER; SAVOIE, 2000).

Os principais constituintes da polpa são: celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. A lignina, agente de ligação permanente entre as células das fibras, confere cor amarela ao papel, assim sua remoção é o maior objetivo da polpação química, ou seja, a polpa fica mais

limpa e mais branca conforme ocorre a deslignificação. O método mais aplicado para esta remoção química é conhecido como processo *kraft*, que faz o cozimento da madeira com hidróxido de sódio e sulfeto de sódio.

Polpas químicas não branqueadas ainda contêm certa quantidade de lignina, no caso de polpas *kraft hardwood*, de eucalipto, essa quantia é de aproximadamente 1,5 a 4% (SIXTA, 2006). A lignina presente na madeira nativa é levemente colorida, enquanto que a lignina residual da polpa, após o cozimento, principalmente pelo processo *kraft*, é altamente colorida. Polpas não branqueadas também contêm outras impurezas coloridas, como extrativos (compostos de resina) e sujeira. A sujeira pode provir da madeira, do cozimento e de fontes externas.

A principal meta do branqueamento é remover a cor da polpa, proveniente da lignina residual e de outras impurezas coloridas, para atingir uma alta alvura final, através da remoção ou modificação da lignina presente na polpa. Os objetivos secundários são: alta estabilidade da alvura final, alta limpeza da polpa e alto teor de celulose. Esses objetivos devem ser atingidos sem comprometer a qualidade do produto final, pois a degradação da celulose durante o branqueamento pode gerar perdas significantes nas propriedades de resistência para a produção do papel. O progresso das reações de branqueamento é monitorado pelas medidas de número kappa, viscosidade e alvura da polpa branqueada. Os termos técnicos estão definidos no glossário deste trabalho.

O branqueamento para produção de polpas de alta alvura requer uma aplicação de produtos químicos em uma seqüência de diversos estágios. Normalmente utilizam-se lavadores entre os estágios de branqueamento para a remoção das impurezas dissolvidas, o que aumenta a eficiência das etapas subsequentes. As primeiras fases caracterizam-se como estágios de deslignificação, nos quais se remove grande parte da lignina residual. Os estágios finais são conhecidos como “estágios de branqueamento”, nos quais ocorre a remoção dos grupos cromóforos presentes na polpa para a obtenção de um alto nível de alvura. Em geral, utiliza-se o número kappa da polpa para controlar os estágios de remoção da lignina, e utiliza-se a alvura para controlar os estágios de branqueamento.

No início dos anos 70, ocorreu um grande avanço ambiental nas plantas de branqueamento com a introdução da deslignificação com oxigênio. A razão da introdução desse processo foi a demanda das autoridades pela redução da DQO (demanda química de oxigênio) nos efluentes das indústrias de branqueamento. Após a implementação de tal processo, a DQO reduziu em 40% ao recircular o seu efluente para o sistema de recuperação. O branqueamento ECF teve sua aplicação inicial no final dos anos 80, e foi resultado de

extensivas pesquisas ambientais em diversos países. Entretanto, também foi resultado do aumento da demanda do mercado consumidor dos grandes países europeus pelo branqueamento livre de cloro elementar. Em 1994, todas as indústrias de celulose nórdicas mudaram o processo de branqueamento para o ECF (BLOM *et al*, 2003).

Na deslignificação com oxigênio, adicionam-se à polpa uma quantidade predefinida de produtos químicos, como oxigênio e álcali. O gás oxigênio é responsável por degradar uma fração substancial da lignina presente na polpa após o estágio de cozimento, para que a estrutura polimérica das moléculas de lignina seja dividida, e os fragmentos resultantes tornem-se solúveis em água. É importante que o gás oxigênio misture-se bem com a polpa, porque a solubilidade do oxigênio é baixa em água. Consequentemente, para distribuir uniformemente o oxigênio na polpa, é necessário dispersar o gás em pequenas bolhas. Adiciona-se álcali para proporcionar as condições alcalinas necessárias para a reação entre o oxigênio e a lignina.

Após a deslignificação com oxigênio, a polpa passa pelo processo de branqueamento ECF. A seqüência de branqueamento ECF, da indústria de papel e celulose Klabin Papéis Monte Alegre, aplicada em polpa *kraft* de eucalipto, corresponde à seqüência do tipo D_{HT}OPD₁. Um primeiro estágio de branqueamento constituído de dióxido de cloro a quente (D_{HT}), um segundo estágio constituído de uma extração alcalina com oxigênio e peróxido de hidrogênio (OP), e um terceiro estágio de branqueamento com dióxido de cloro convencional (D₁). Uma parte dos compostos formados pelas reações químicas é removida por lavadores instalados após cada estágio.

A tecnologia de branqueamento ECF aplicada a polpas químicas é hoje dominante no segmento de polpa branqueada de alta alvura. Cerca de 75 % da produção mundial de polpas químicas são atualmente branqueadas por esta tecnologia. A tendência é de que esses números cresçam ainda mais, tendo em vista a tendência de conversão para ECF no Japão e no Brasil. A produção de polpa ECF no Brasil já ultrapassa a barreira dos 50 % (COLODETE; EIRAS; VENTORIM, 2002).

O dióxido de cloro, utilizado no estágio D_{HT}, oxida, degrada e torna a lignina solúvel. O próximo estágio, de extração alcalina, é considerado como parte do estágio anterior. Nesse reator, os compostos de lignina que se tornaram solúveis no estágio D_{HT} são extraídos da polpa. Esse estágio é reforçado com agentes oxidantes, como oxigênio e peróxido de hidrogênio. A presença do oxigênio torna possível operar o estágio em temperaturas mais altas para atingir um número kappa menor, sem diminuir a viscosidade da polpa. A presença

de peróxido de hidrogênio aumenta a alvura da polpa, reduzindo a demanda por dióxido de cloro no estágio D₁.

DESCRIÇÃO DO PROCESSO

A linha de fibras da Klabin foi dimensionada para alcançar uma capacidade de projeto de 600 ADT/d (*Air Dry Ton*) de celulose branqueada com fibras 100 % de eucalipto.

Após o cozimento no digestor Esco, através do processo *kraft*, a celulose passa por sistemas de deslignificação com oxigênio, em duas linhas paralelas de estágio único. O processo realiza-se em média consistência e possui dois lavadores pós-oxigênio em cada linha.

A deslignificação com oxigênio é o processo pelo qual a polpa, suspensa em uma solução alcalina, é pressurizada com oxigênio dentro de um tanque, no qual a lignina reage com oxigênio até ser dissolvida e, então, poder ser removida da polpa com a solução de licor. Utiliza-se a deslignificação com oxigênio para remover aproximadamente 50 % da lignina remanescente na polpa marrom e a maior vantagem da utilização desse processo é a economia em produtos químicos utilizados nos estágios seguintes do branqueamento (VIOLETTE, 2003). A deslignificação com oxigênio diminui o impacto ambiental através da redução da quantidade de DBO, DQO, cor, resíduo químico e de material orgânico nos efluentes.

Normalmente, a deslignificação com oxigênio ocorre em consistência média, com a utilização de hidróxido de sódio como fonte de álcali (1 % a 4 % NaOH por tonelada de polpa a 10 % de consistência).

O processo de deslignificação inicia-se pela lavagem da celulose em um filtro lavador de massa marrom, do qual a celulose é descarregada em um tanque de descarga, aonde se adiciona a solução de álcali ativo. Adiciona-se oxigênio à linha de vapor de média pressão para que sejam injetados na polpa através de um misturador dinâmico. Então, a mistura segue para o reator de deslignificação com oxigênio de fluxo ascendente. O oxigênio, em meio alcalino, forma uma dispersão gasosa estável na polpa, e é consumido nas reações com a lignina.

Do reator, a celulose flui para o tanque de descarga, onde, por alívio de pressão, a temperatura atinge o ponto de ebulição atmosférico da suspensão. Assim os gases residuais e vapor *flasheado* são liberados para a atmosfera (RAGNAR *apud* RUBINI, 2006). A celulose

segue então para o difusor lavador pressurizado e, em seguida, para o filtro lavador pós-oxigênio. A celulose lavada é diluída e segue para o tanque de descarga, no qual a celulose das linhas paralelas é misturada e bombeada para o estágio D_{HT} .

Na outra linha de deslignificação, após a celulose sair do reator e passar pelo tanque de descarga, para a separação dos gases residuais da polpa, ela segue para a primeira prensa de lavagem pós-oxigênio. A polpa deixa a prensa lavadora e segue para um tanque de descarga, do qual a celulose flui para a segunda prensa lavadora. A celulose lavada é diluída e bombeada para a torre de armazenamento comum às duas linhas, se adiciona ácido sulfúrico diluído para ajustar o pH para o estágio seguinte, o estágio D_{HT} . Os processos de deslignificação estão ilustrados pela Figura 2.

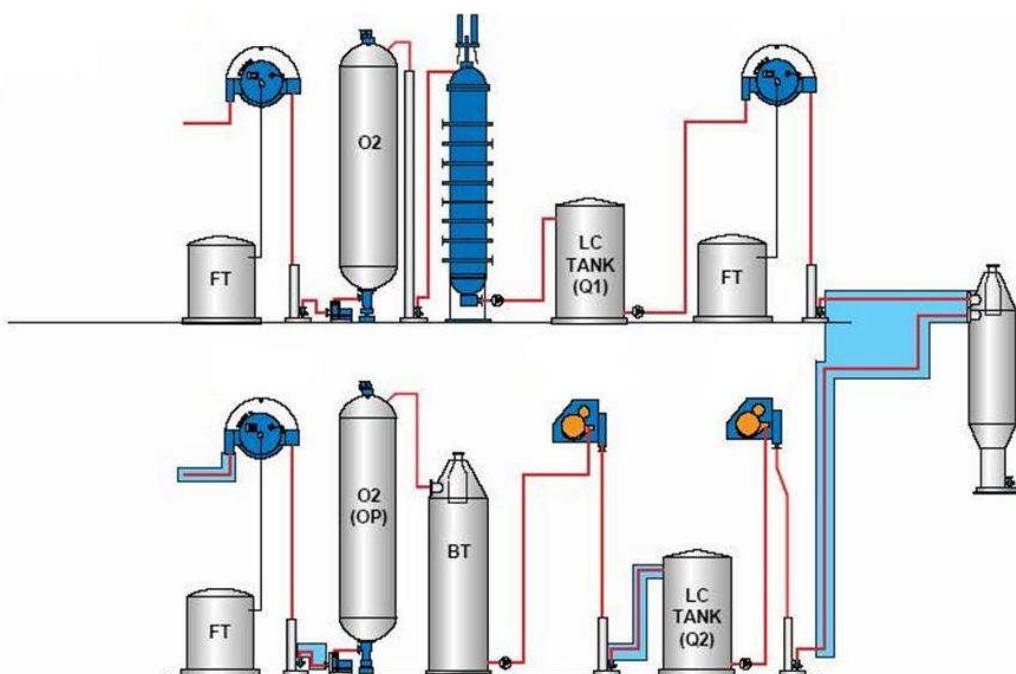


FIGURA 2 - ILUSTRAÇÃO DA PLANTA DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO DA KLABIN PAPÉIS MONTE ALEGRE

FONTE: Klabin Papéis Monte Alegre (2008)

Ao sair da torre de armazenamento, a celulose segue para a planta de branqueamento ECF. A aplicação química é dosada de acordo com a razão de químicos para a vazão de polpa, e os ajustes são feitos dependendo da alvura necessária ou do grau de deslignificação. O pH tem um efeito importante na maioria das reações de branqueamento, e pode ser controlado pela adição de álcali ou ácido antes do branqueamento.

A extensão do consumo dos químicos aplicados depende da cinética da reação química e do tempo de retenção. A maioria das taxas de reação de branqueamento aumentam com a temperatura e, assim, a extensão da reação é normalmente controlada pelo ajuste de temperatura. O aumento da temperatura restringe-se por fatores econômicos, pois depende do uso de vapor e dos projetos dos equipamentos. As taxas de reação química normalmente aumentam com o aumento da concentração de químicos, entretanto, a concentração dos químicos no branqueamento fixa-se pela consistência de projeto dos equipamentos.

Da torre de armazenamento, a celulose é bombeada até um misturador de vapor, no qual se adiciona vapor de média pressão para controlar a temperatura da celulose. Em seguida, a polpa passa por um misturador de químicos, no qual se adiciona dióxido de cloro. A celulose flui, então, para a torre D_{HT} de fluxo ascendente e pressão atmosférica. Após o reator, a celulose segue para o tanque de descarga e, em seguida, para a prensa desaguadora, responsável pela lavagem da polpa nesse estágio.

O próximo estágio é a extração alcalina, conhecida como estágio OP, cujo reator é de fluxo ascendente e pressurizado. Nesse estágio, adiciona-se oxigênio para a deslignificação da celulose, peróxido de hidrogênio para aumentar a alvura, e álcali para controle do pH reacional. Para um estágio OP operar otimamente, as reações do oxigênio e do peróxido de hidrogênio com a lignina devem ocorrer sob condições controladas. A carga de oxigênio é proporcional à carga de álcali, e controla-se a carga de peróxido de hidrogênio pela alvura desejada. A carga de oxigênio adicionado ao misturador baseia-se na taxa de produção. Após sair do reator, a celulose segue para o tanque de descarga, e para a prensa desaguadora do estágio OP.

Para os produtores de polpa *kraft*, o papel da extração é remover a lignina que se tornou solúvel no estágio anterior, de oxidação ácida, e reativar a polpa para a próxima oxidação. Várias hipóteses foram formuladas para explicar o papel da extração, sendo que a mais aceita é a que a oxidação não poder ir além devido à desativação química da lignina remanescente. A oxidação ácida leva à modificação da estrutura molecular da lignina e à criação de grupos de bloqueio, os quais previnem oxidações futuras, mas são desfeitos sob condições alcalinas. De acordo com tal hipótese, o papel da extração alcalina é gerar novos grupos ativos na lignina remanescente que permitam reação com o agente oxidante utilizado no próximo estágio (DENCE; REEVE, 1996).

Assim, é provável que tanto a remoção de material orgânico quanto a reativação da estrutura da lignina possuam funções importantes na extração alcalina. A remoção de

materiais orgânicos garante um mínimo consumo de químicos, e a reativação química garante reação inicial rápida nos subseqüentes estágios de oxidação.

A celulose prensada segue então para o próximo estágio de branqueamento, o estágio D₁, no qual o agente químico utilizado é o dióxido de cloro. Utiliza-se esse estágio para aumentar a alvura da celulose e para manter a resistência da fibra.

Adiciona-se dióxido de cloro ao misturador do estágio D₁, e a celulose alimenta a torre de reação com fluxo ascendente e pressão atmosférica. A lavagem desse estágio ocorre na prensa desaguadora, a qual prensa remove os compostos de lignina e de cloro, formados pela reação do dióxido de cloro com a celulose. Após o branqueamento, a celulose segue para a torre de armazenamento, para então, ser utilizada na máquina de papel.

O processo simplificado do branqueamento ECF está ilustrado pela Figura 3.

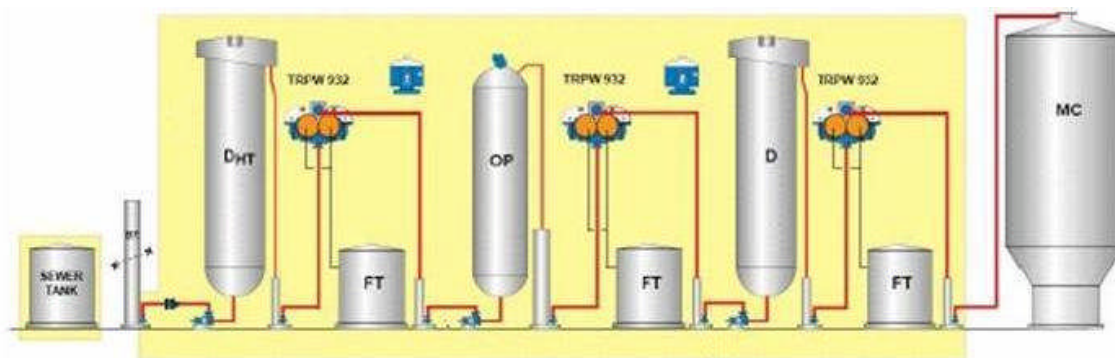


FIGURA 3 - ILUSTRAÇÃO DA PLANTA DE BRANQUEAMENTO ECF DA KLABIN PAPÉIS MONTE ALEGRE

FONTE: Klabin Papéis Monte Alegre (2008)

MODELOS CINÉTICOS

Nesse item descrevem-se os modelos cinéticos das reações de deslignificação com oxigênio e das reações do branqueamento ECF encontrados na literatura.

Diversos autores estudaram e propuseram modelos cinéticos para a taxa de reação da deslignificação com oxigênio. Pode-se encontrar uma relação dos modelos fenomenológicos no trabalho realizado por Rubini (2006), que desenvolveu modelos matemáticos para uma planta de deslignificação com oxigênio através de modelos fenomenológicos e através de modelos caixa-preta lineares e não-lineares. Esse trabalho discute alguns desses modelos com

o intuito de obter um modelo que represente a cinética de deslignificação mais adequada a um processo industrial.

A diferença entre o atual trabalho e o realizado por Rubini (2006) está principalmente na composição da matéria-prima utilizada no processo. Nesse trabalho, os modelos foram identificados através de métodos clássicos de otimização, os quais foram representados no simulador CADSIM Plus.

Ajustaram-se parâmetros para os modelos propostos por Violette (2003) e por Agarwal *et al* (1999). O modelo proposto por Violette (2003) é um modelo em estágio único que desconsidera a influência da pressão do oxigênio, assim possui aplicação prática e fácil. Já o modelo proposto por Agarwal *et al* (1999) é um modelo cinético homogêneo, que considera a presença do oxigênio no meio reacional.

Em relação à cinética do branqueamento ECF, diversos autores estudaram várias formas para tentar descrever o processo para os estágios de deslignificação com dióxido de cloro, extração alcalina e branqueamento com dióxido de cloro.

Os autores Germgard e Teder (1980) propuseram um modelo que considera os estágios de deslignificação e de extração como um só, ou seja, o modelo baseou-se no número kappa após a extração alcalina. Como o papel da extração é remover a lignina que se tornou solúvel no estágio anterior, o número kappa medido após o estágio D_0 não representaria o número kappa real do processo, pois é uma medida da lignina oxidada. Já o número kappa medido após a extração alcalina considera apenas a lignina remanescente na polpa (DENCE; REEVE, 1996).

Outra consideração feita pelos autores foi a de representar a cinética em uma única fase de reação. Assim, os autores admitiram uma cinética de quinta ordem em relação ao número kappa. Por um lado, isso torna o modelo extremamente sensível a valores iniciais de número kappa, por outro lado, não é uma representação realista da cinética de deslignificação.

Para aprimorar o modelo de reação apenas para o estágio D_0 , Gustafson e Lewis (2002) criaram uma taxa de reação de primeira ordem em relação ao número kappa e para isso, dividiram a cinética em uma fase inicial rápida seguida por uma fase final lenta.

Axegård e Svensk (1979) criaram um modelo apenas para a extração alcalina, que considera a cinética de reação em fase inicial rápida e final lenta. Para o estágio de branqueamento com dióxido de cloro, D_1 , Teder e Tormund (1977) propuseram um modelo de terceira ordem em relação à concentração dos cromóforos presentes na polpa, o modelo considera também a concentração molar do dióxido de cloro e o pH reacional (FINNISH AMERICAN PAPER ENGINEERS' TEXTBOOK (FAPET), 2000).

Um estudo mais recente, realizado por Calais, Jain e Mortha (2008), propõe modelos novos e aprimorados para todos os estágios de seqüências ECF tanto para *softwoods* quanto para *hardwoods*. Esse estudo apresenta modelos matemáticos semi-empíricos para todos os estágios com dióxido de cloro e de extração, incluindo os casos que possuem reforços com oxigênio e peróxido de hidrogênio.

2.3.1 Modelos cinéticos da deslignificação com oxigênio

O processo de deslignificação é controlado por uma reação heterogênea trifásica que ocorre em etapas que envolvem a reação e o transporte dos reagentes entre as fases presentes no sistema. As três fases presentes no vaso reacional são as fibras sólidas da polpa, a fase aquosa ao redor das fibras e entre os poros das fibras, e a fase gás das bolhas de oxigênio dispersas através da mistura (VIOLETTE, 2003). A primeira etapa é a transferência do oxigênio da fase gás para a fase líquida. O oxigênio é transferido por difusão e convecção do seio da solução aquosa para o filme líquido formado ao redor das fibras. As moléculas de oxigênio e os íons hidroxila (OH^-) são transportados por difusão através do filme líquido até alcançarem a fibra celulósica.

Na fibra acontece a transferência de massa dos reagentes e a reação de deslignificação ocorre nos sítios ativos da fibra. Os produtos de reação, fragmentos de lignina e celulose de baixo peso molecular, são transportados para fora da fibra, por difusão interna, através do filme líquido por convecção e difusão e, por fim, atingem o seio da solução. O transporte físico do oxigênio gasoso através da camada de filme aquoso por difusão é o passo determinante para a deslignificação com oxigênio. Assim a fluidização da suspensão da polpa é um pré-requisito para uma boa deslignificação (SIXTA, 2006).

Em geral, concorda-se que o curso das reações, tanto de deslignificação com oxigênio quanto de degradação dos carboidratos, são principalmente afetadas pela temperatura, concentração do hidróxido de sódio e concentração do oxigênio dissolvido.

2.3.1.1 Modelo Generalizado da Deslignificação com Oxigênio

Na literatura, diversos autores descrevem a deslignificação em duas fases, inicial rápida e final lenta. A fase inicial caracteriza-se pela extração alcalina de alguma lignina solúvel ao invés de reações com oxigênio (VIOLETTE, 2003). Matematicamente isso pode ser descrito como um modelo de duas fases expresso por duas equações diferenciais ordinárias paralelas de primeira ordem em relação à lignina (SIXTA, 2006),

$$\begin{aligned} -\frac{dK_f}{dt} &= k_f \cdot [OH^-]^{m_f} \cdot [O_2]^{n_f} \cdot K_f \\ -\frac{dK_s}{dt} &= k_s \cdot [OH^-]^{m_s} \cdot [O_2]^{n_s} \cdot K_s \end{aligned} \quad (1)$$

onde K_f é o número kappa da fração de lignina que reage rapidamente, K_s é o número kappa da fração de lignina que reage lentamente, $[OH^-]$ é a concentração do íon hidroxila, $[O_2]$ é a concentração do oxigênio dissolvido, m e n são os expoentes das concentrações de hidróxido de sódio e do oxigênio dissolvido, respectivamente.

Estudos recentes mostraram que a degradação do número kappa durante a deslignificação com oxigênio por ser ajustada por um modelo de taxa cinética em forma de potência, com precisão suficiente, em um único estágio (SIXTA, 2006).

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^q \quad (2)$$

onde K é o número kappa, k é a constante da taxa de reação e q é a ordem aparente da taxa da reação. A constante da taxa de reação é dada por:

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{R \cdot T}\right) \cdot [OH^-]^m \cdot [O_2]^n \quad (3)$$

onde k_0 é o fator de frequência de Arrhenius, E_a é a energia de ativação em kJ/mol, $[OH^-]$ é a concentração molar do íon hidróxido, $[O_2]$ é a concentração molar do oxigênio dissolvido.

A aplicação desse modelo em forma de potência acarreta em uma alta ordem de reação para a lignina. Utilizando uma simples taxa de reação, o curso da degradação da lignina lenta

durante o estágio final da deslignificação pode ser descrito matematicamente pela alta ordem de reação. Quanto mais lenta for a taxa de deslignificação, maior será o expoente da lignina (SIXTA, 2006).

2.3.1.2 Modelo de Agarwal, Genco, Cole e Miller (1999)

Agarwal *et al* (1999) propõem que o comportamento cinético seja representado por uma série de reações paralelas de primeira ordem que ocorrem simultaneamente durante o processo de deslignificação com oxigênio. Consideram também a possibilidade da existência de uma categoria de lignina de difícil remoção, caracterizando a fase final lenta de reação.

O modelo foi baseado em polpas *hardwood*, reator em batelada, consistência de 12% e número kappa inicial de aproximadamente 12,3. A influência da temperatura, carga de álcali e pressão do oxigênio foram avaliadas individualmente, sendo que cada uma dessas condições variaram três vezes. O modelo para a taxa de reação obtido é:

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{7,7} \cdot [OH^-]^{0,92} \cdot P_{O_2}^{0,53} \quad (4)$$

$$k = 2,368 \cdot 10^6 \exp\left(-\frac{107,2}{R \cdot T}\right) \quad (5)$$

onde K é o número kappa, k é a constante da taxa de reação, $[OH^-]$ é a concentração de álcali em g/L, P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio em kPa, T é a temperatura em Kelvin e t é o tempo em horas.

A alta ordem da taxa de reação (7,7) em relação ao número kappa inicial não é incomum para o processo de deslignificação. Os autores sugerem que esse valor seja uma representação matemática de algum tipo de atraso no processo de deslignificação, caracterizado por uma série de reações de primeira ordem paralelas.

Agarwal *et al* (1999) ainda resgatam o modelo de Schöön (1982), que também traçou observações acerca da possibilidade das reações de primeira ordem paralelas e simultâneas. Os processos de mais de três reações paralelas são difíceis de serem modelados e, para contornar o problema, Schöön (1982) assume que a deslignificação é a soma de infinitas reações paralelas de primeira ordem e que suas constantes de reação podem ser consideradas

funções de distribuição. Os resultados obtidos com a aplicação do modelo de Schöön (1982) sugerem que as resistências à transferência de massa não são responsáveis pelo alto valor da ordem da reação, mas sim as porções de lignina reagindo diferentemente em reações de primeira ordem (SCHÖÖN *apud* RUBINI, 2006).

2.3.1.3 Modelo de Violette (2003)

O objetivo da pesquisa de Violette (2003) foi melhorar a seletividade da reação de deslignificação através da aplicação de diversos aditivos poliméricos e para isso avaliou o efeito desses aditivos tanto na seletividade quanto na cinética da reação. Assim desenvolveu diversas formas de equacionamento para a taxa de mudança do número kappa e para a taxa da degradação das cadeias de celulose.

Os parâmetros chave comerciais avaliados na deslignificação com oxigênio são temperatura, carga cáustica e grau de mistura para uma transferência de massa eficiente entre o oxigênio e a polpa. Reatores industriais possuem apenas bolhas de gás dispersas de tamanhos variáveis distribuídas ao longo do reator. Com o contato adequado do oxigênio, a extensão da deslignificação depende principalmente da carga de álcali, temperatura e tempo de reação. Concentrações de oxigênio são, normalmente, suficientes com pressões parciais de baixas intensidades (300 kPa), mas a deslignificação pode ser afetada se o oxigênio não estiver distribuído corretamente (VIOLETTE, 2003).

O progresso das reações de lignina com o oxigênio é avaliado através do número kappa, o decréscimo do número kappa é a combinação da remoção da lignina pelas reações com oxigênio e da dissolução da lignina residual pela extração alcalina. Violette (2003) determinou a mudança no número kappa dada pela extração alcalina através de medidas de variação do número kappa na ausência de oxigênio. A redução do número kappa pela extração alcalina foi de aproximadamente 20 %.

Para avaliar o consumo de álcali durante a reação, o autor testou sete modelos, variando as condições que poderiam influenciar o consumo. Observou-se que o decréscimo no consumo de álcali era proporcional ao decréscimo no número kappa, e independente das demais condições de operação do sistema (VIOLETTE, 2003).

$$\Delta[NaOH] = 0,168 \text{ g / L} \cdot \Delta K + 0,2 \text{ g / L} \quad (6)$$

Na Equação 6, $\Delta[NaOH]$ é a variação da concentração de hidróxido de sódio e ΔK é a variação no número kappa.

Para a variação do número kappa, diversos estudos mostram equações diferenciais genéricas para a concentração de lignina como função da temperatura, do tempo, da concentração do íon hidroxila e da pressão do oxigênio. No estudo de Violette (2003), o autor omitiu a pressão (ou concentração) do oxigênio, pois ela foi mantida constante a 780 kPa. O melhor modelo obtido dentre diversas formulações, desde equações lineares até modelos consagrados pela literatura, foi (VIOLETTE, 2003):

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{3,12} \cdot [NaOH]^{0,588} \quad (7)$$

$$k = 4,4 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(\frac{-7140}{R \cdot T}\right) \quad (8)$$

onde K é o número kappa, k é a constante da taxa de reação, T é a temperatura em K, t é o tempo em minutos, e [NaOH] é a concentração do hidróxido de sódio em g/L.

2.3.1.4 Modelo de Rubini (2006)

Em seu trabalho, Rubini (2006) desenvolveu modelos fenomenológicos e identificou o processo de deslignificação utilizando modelos caixa-preta lineares e não lineares. Os modelos fenomenológicos foram desenvolvidos a partir de modelos encontrados na literatura e a identificação do processo foi feita com o modelo ARX linear e redes neurais. Todos os modelos propostos apresentaram erros relativos médios em torno de 8,5 %. O ajuste foi realizado através da aquisição de dados industriais de um processo de deslignificação com oxigênio em uma mistura de polpa *hardwood* e *softwood*.

O primeiro modelo fenomenológico ajustado por Rubini (2006) teve analogia ao modelo de Violette (2003), dado pela Equação 9. O ajuste dos parâmetros foi feito com algoritmos genéticos e recozimento simulado. Esse modelo foi implementado com a taxa de consumo de álcali linear e dependente exclusivamente do número kappa da polpa, conforme

mostra a Equação 10. Esse modelo apresentou um erro relativo médio máximo de 9,3 % (RUBINI, 2006).

$$-\frac{dK}{dt} = 11,6 \cdot 10^3 \cdot \exp\left(-\frac{72,5 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \cdot K^{3,12} \cdot [OH^-]^{0,588} \quad (9)$$

onde K é o número kappa, T é a temperatura em K, t é o tempo em minutos, e $[OH^-]$ é a concentração do hidróxido de sódio em g/L.

$$r_{[OH^-]} = 6 \cdot \Delta K + [OH^-] \quad (10)$$

O segundo modelo fenomenológico ajustado por Rubini (2006) teve analogia ao modelo de Agarwal *et al* (1999), dado pela Equação 11. O algoritmo genético gerou os melhores parâmetros de ajuste. Também utilizou-se o modelo linear para consumo de álcali, conforme mostram as Equações 12 e 13. Esse modelo apresentou um erro relativo médio máximo de 8,3 %.

$$-\frac{dK}{dt} = 1,3 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{30,86 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \cdot K^{3,37} \cdot [OH^-]^{0,92} \cdot P_{O_2}^{0,53} \quad (11)$$

onde K é o número kappa, $[OH^-]$ é a concentração de álcali em g/L, P_{O_2} é a pressão parcial do oxigênio em kPa, T é a temperatura em Kelvin e t é o tempo em minutos.

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \frac{F_{solução} \cdot ([OH^-]_{inicial} - [OH^-])}{V} - r_{[OH^-]} \quad (12)$$

$$r_{[OH^-]} = 6 \cdot \Delta K + [OH^-] \quad (13)$$

onde $[OH^-]$ é a concentração de álcali na solução, $[OH^-]_{inicial}$ é a concentração inicial de álcali, $r_{[OH^-]}$ é a taxa de consumo de álcali durante a reação, $F_{solução}$ é a vazão da solução hidróxido de sódio e, V é o volume do reator. As unidades das variáveis dependem do modelo utilizado.

O terceiro modelo fenomenológico foi baseado no modelo de Hsu e Hsieh (1988), dado pelas Equações 14 e 15. Nesse caso, o algoritmo genético também gerou os melhores parâmetros de ajuste e, com um erro relativo médio máximo de 8,4 %.

O modelo de Hsu e Hsieh (1988) considera que a reação de deslignificação se dá em duas etapas, a primeira etapa é rápida e se processa em aproximadamente dois minutos. A segunda etapa, lenta, utiliza em média uma hora de reação, é nesta etapa que a maior parte da lignina é dissolvida e retirada da polpa (HSU E HSIEH *apud* RUBINI, 2006).

$$-\frac{dK}{dt} = k_1 \cdot K^{3,07} [OH^-]^{0,78} P_{O_2}^{0,35} [u(t) - u(t-2)] + k_2 \cdot K^{3,07} [OH^-]^{0,70} P_{O_2}^{0,74} u(t-2) \quad (14)$$

Com:

$$\begin{aligned} k_1 &= 10 \cdot \exp\left(-\frac{10^4}{R \cdot T}\right) \\ k_2 &= 16 \cdot \exp\left(-\frac{6,5 \cdot 10^4}{R \cdot T}\right) \end{aligned} \quad (15)$$

O primeiro termo da Equação 14 representa a primeira etapa da reação de deslignificação (para $t < 2$ min); e o segundo termo da mesma equação expressa a fase lenta da reação, para $t \geq 2$ min.

Esse modelo foi implementado com o consumo linear de álcali, inserido no balanço diferencial, dado pelas Equações 16 e 17.

$$\begin{aligned} r_{1[OH^-]} &= 5 \cdot \Delta K + [OH^-] \\ r_{2[OH^-]} &= 8 \cdot \Delta K + [OH^-] \end{aligned} \quad (16)$$

onde os índices 1 e 2 referem-se à primeira e segunda etapas de reação, respectivamente. As equações para o modelo de consumo de hidróxido de sódio são:

$$\begin{aligned} \frac{d_1[OH^-]}{dt} &= \frac{F_{solução} ([OH^-]_{inicial} - [OH^-])}{V} - r_{1[OH^-]} \\ \frac{d_2[OH^-]}{dt} &= \frac{F_{solução} ([OH^-]_{inicial} - [OH^-])}{V} - r_{2[OH^-]} \end{aligned} \quad (17)$$

Em relação aos modelos caixa-preta lineares, primeiro o autor identificou um modelo com oito variáveis de entrada para estimar o número kappa da saída do reator de deslignificação. As variáveis utilizadas na entrada desse modelo foram: número kappa na entrada do reator, pressão do oxigênio, vazão de oxigênio e de álcali, temperatura de reação, tempo de residência do reator, produção e consistência da polpa (RUBINI, 2006).

Uma outra configuração foi identificada utilizando o modelo linear ARX com cinco variáveis na entrada da rede, sendo utilizadas número kappa na entrada do reator, vazão de oxigênio e de álcali, temperatura de reação e produção. Como os erros obtidos com esta configuração não foram significativamente diferentes dos erros calculados para o modelo com oito variáveis, a opção por um dos dois modelos foi feita pela quantidade de parâmetros e variáveis envolvidas no processo.

Para o desenvolvimento do modelo não-linear, o autor utilizou redes neurais para o ajuste do modelo. Uma rede neural do tipo MLP foi aplicada. Foram utilizadas diversas estruturas de rede, com número de neurônios na camada oculta variando entre [2; 20] (RUBINI, 2006).

Para a rede com oito variáveis na camada de entrada (número kappa na entrada do reator, pressão do oxigênio, vazão de oxigênio e de álcali, temperatura de reação, tempo de residência do reator, produção e consistência da polpa) uma rede neural de 7 neurônios na camada intermediária foi capaz de fornecer bons resultados. Para a configuração com cinco variáveis na camada de entrada (número kappa na entrada do reator, vazão de oxigênio e de álcali, temperatura de reação e produção), a rede com cinco neurônios na camada oculta foi a que apresentou o menor erro quadrático médio e, portanto, foi a rede escolhida para representar o processo de deslignificação.

A desvantagem do uso do modelo neural é a impossibilidade de acompanhar a evolução da reação. Desta forma não é possível gerar os perfis de decaimento de número kappa ou de consumo de álcali. Contudo é possível fazer uma análise da sensibilidade, ou seja, encontrar limites operacionais que minimizem o consumo de reagentes, mas que gerem produto com o padrão estabelecido pela empresa (RUBINI, 2006).

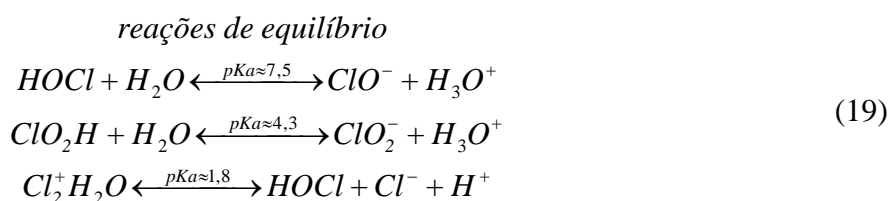
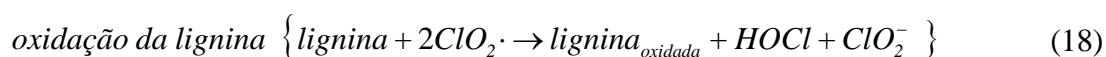
2.3.2 Modelos cinéticos do branqueamento ECF

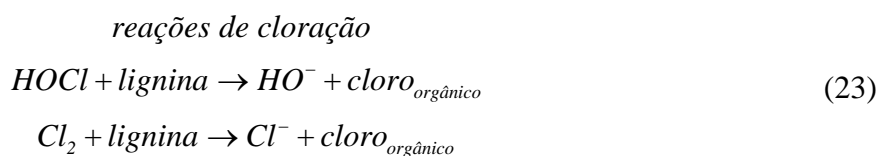
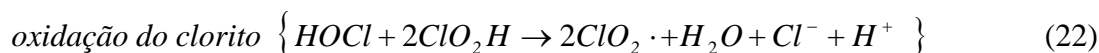
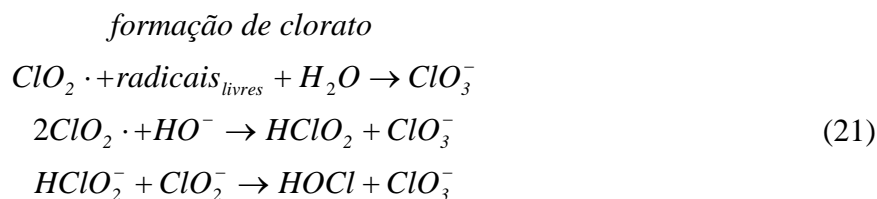
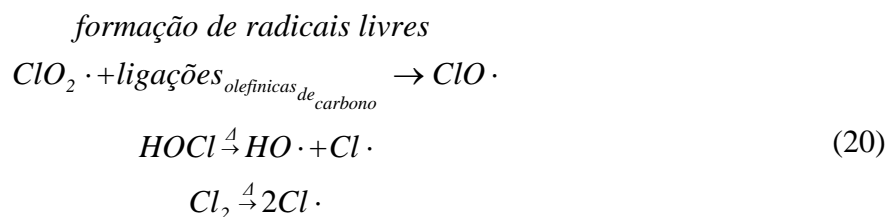
Qualquer tentativa de descrever os fenômenos de deslignificação e branqueamento, por uma série de reações químicas bem definidas, é limitada pela escassez de informações disponíveis em relação à estrutura da lignina da polpa não branqueada ou parcialmente

deslignificada. Essa situação é posteriormente dificultada pelo fato de que a maioria dos sistemas oxidantes utilizados para deslignificar ou branquear a polpa consistem de misturas de espécies ativas, e cada qual possui um percentual de contribuição no processo de branqueamento (DENCE; REEVE, 1996). Contudo, diversos autores pesquisaram o mecanismo reacional do branqueamento com dióxido de cloro, cada qual com suas particularidades. No presente estudo adotou-se a descrição realizada por Chang *et al* (2006), por ser um modelo que representa bem as reações químicas e está de acordo com outros trabalhos da literatura, como será explicado adiante.

Segundo diversos autores da literatura, como Sixta (2006), Chang *et al* (2006) e Dence e Reeve (1996), a desvantagem do branqueamento com dióxido de cloro é a baixa eficiência devido à formação de clorato e clorito residual, e essa perda no poder de oxidação acarreta em um aumento nos custos do branqueamento. O perfil de pH exibe uma influência significativa no desempenho do branqueamento com dióxido de cloro. Em altos valores de pH, a eficiência do branqueamento é muito baixa, pois o clorito não é consumido por reações com a lignina residual, e contribui em grande parte com a perda do potencial de oxidação. Isso também reflete em um alto número kappa comparado com o branqueamento em níveis baixos de pH.

O íon clorito (ClO_2^-) e o ácido hipocloroso (HOCl), formados durante a reação inicial do dióxido de cloro com a lignina, etapa conhecida como oxidação da lignina, estão envolvidos em uma série de reações laterais, algumas dessas reações estão listadas pelas Equações 18 a 23. A eficiência das reações laterais inorgânicas é altamente dependente do pH e da concentração. Devido à quantidade de espécies inorgânicas formadas estarem diretamente relacionadas à estrutura da lignina e ao pH durante o branqueamento, a eficiência global do branqueamento com dióxido de cloro torna-se uma função complexa da composição da lignina e do pH reacional (CHANG *et al*, 2006).





Segundo Sixta (2006), a reatividade dos íons clorito aumenta conforme o pH do licor de branqueamento diminui, pois a maioria das reações que consomem clorito necessita de condições ácidas. Sob condições ácidas, o clorito passa por uma reação de dissociação que gera clorato e ácido hipocloroso. Através do ácido hipocloroso, ocorre a oxidação do clorito, que regenera o dióxido de cloro como produto da reação. Tais etapas estão representadas pela formação do clorato nas Equações 21 e 22. Assim, a eficiência do branqueamento aumenta significativamente devido à regeneração do dióxido de cloro. Essa reação representa o passo chave para o melhor desempenho do branqueamento com dióxido de cloro sob condições ácidas. O ácido hipocloroso está em equilíbrio com o cloro, mas uma quantia significativa de cloro elementar está presente apenas em pH menor do que dois. Diferente do clorito, o potencial de oxidação do clorato não pode ser reativado pelo ajuste das condições reacionais (SIXTA, 2006).

O dióxido de cloro decompõe-se, em meio alcalino, para formar íons clorato e clorito, sendo o mecanismo de reação sujeito a debates. A taxa inicial de reação da decomposição do

dióxido de cloro é lenta, mas amplamente influenciada pela presença de íons hipoclorito. A reação contribui com a formação de clorato sob condições neutras a alcalinas.

Em contraste com os resultados reportados para reações com polpas, a formação do clorato aumenta com o aumento do pH reacional durante a reação do dióxido de cloro com compostos não fenólicos da lignina. A reação inicial com a lignina fenólica forma tanto clorito quanto ácido hipocloroso, enquanto que as reações com a lignina não-fenólica formam preferencialmente clorito apenas com altos valores de pH. Os compostos fenólicos da lignina reagem com o dióxido de cloro a taxas de aproximadamente 10^5 vezes mais rápidas do que com compostos não fenólicos (CHANG *et al*, 2006).

As reações de branqueamento ocorrem em diversas etapas, entre os reagentes dissolvidos e os componentes sólidos na parede celular da fibra celulósica. Dessa forma, necessita-se de uma mistura suficiente entre os químicos e a suspensão de fibras antes do início da reação para prover um contato eficiente entre as fibras e os reagentes. Uma mistura eficiente diminui a distância para a difusão química.

As etapas para a transferência de massa durante o branqueamento com dióxido de cloro envolvem o transporte do dióxido de cloro do seio da solução até o filme líquido ao redor da fibra (1), a difusão do dióxido de cloro através do filme líquido (2), a difusão através da parede celular da fibra (3), reação de oxidação do dióxido de cloro com a lignina e carboidratos (4), difusão dos produtos de reação através da parede celular (5), difusão dos produtos através do filme líquido (6) e, finalmente, o transporte dos produtos do filme líquido para o seio da solução (7), como ilustra a Figura 4.

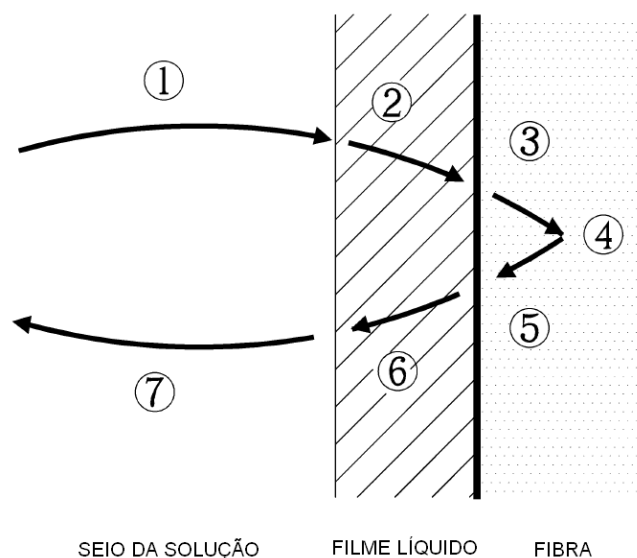


FIGURA 4 – PASSOS DA TRANSFERÊNCIA DE MASSA DURANTE O BRANQUEAMENTO COM DIÓXIDO DE CLORO

FONTE: Fapet (2000)

No estágio de extração alcalina, o hidróxido de sódio solubiliza a lignina que se tornou suscetível ao álcali no estágio anterior de oxidação ácida e, assim, reativa a polpa para futura oxidação. O álcali pode agir de diversas maneiras: para neutralizar o arraste ácido do primeiro estágio, hidrolisar a ligação do dióxido de cloro com a polpa, criar novos grupos fenólicos, e neutralizar grupos fenólicos e outros grupos ácidos presentes na polpa, o que aumenta a solubilidade dos fragmentos de lignina. Assim, tanto a remoção do material orgânico quanto a reativação química da estrutura da lignina possuem papéis significantes na extração alcalina. A remoção do material orgânico garante o mínimo consumo de produtos químicos nos estágios subseqüentes de oxidação, e a reativação química garante uma reação inicial rápida e renovada no próximo estágio de oxidação (DENCE; REEVE, 1996).

O número kappa diminui muito rápido nos primeiros minutos da extração e, depois, diminui mais lentamente. Claramente, existem dois estágios nas reações de extração. O primeiro caracteriza-se por estar relacionado principalmente com a neutralização, enquanto que o segundo, fase mais lenta, relaciona-se com a ionização e à lenta transferência de massa dentro das fibras (FAPET, 2000).

2.3.2.1 Modelo de Germgard e Teder (1980)

Os primeiros estudos sobre a taxa de deslignificação utilizando apenas dióxido de cloro foram reportados por Hatton em 1966. Nesses estudos é típico que após o tratamento com dióxido de cloro, a polpa passe por um estágio de extração alcalina, e a extensão da reação é medida após esse último estágio (DENCE; REEVE, 1996). Após a extração alcalina, o número kappa diminui até atingir um limite assintótico conforme se adiciona álcali. O nível desse limite depende de quanto oxidante foi utilizado no estágio anterior.

Estudos realizados por Germgard e Teder mostraram que a taxa de reação com dióxido de cloro é de quinta ordem em relação ao número kappa,

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot [ClO_2]^{0,5} \cdot [H^+]^{-0,2} \cdot [Cl^-]^{0,3} \cdot K^5 \quad (24)$$

onde k é a constante da taxa de reação, influenciada pelo tipo de polpa, pela temperatura do branqueamento e pelas condições do estágio de extração, t é o tempo de branqueamento, K é o número kappa determinado após o estágio de extração alcalina, $[ClO_2]$, $[H^+]$, $[Cl^-]$ são as concentrações do dióxido de cloro, íon hidrogênio e íon cloreto respectivamente.

Essa é uma taxa de deslignificação empírica, que representa o grande número de reações simultâneas e sequenciais entre o dióxido de cloro e a lignina. A energia de ativação está na faixa de 52 a 66 kJ/mol, ou seja, a taxa dobra para cada aumento de 10 °C na temperatura (DENCE; REEVE, 1996).

A partir da equação, fica claro que a taxa de reação pode aumentar com o aumento da concentração do dióxido de cloro, com o aumento da concentração dos íons cloreto, e com o decréscimo da concentração dos íons de hidrogênio.

2.3.2.2 Modelo de Gustafson e Lewis (2002)

Um desempenho ótimo do primeiro estágio de deslignificação é difícil de se atingir devido à sensibilidade dos distúrbios operacionais, longos tempos de residência e cinética de reação complexa. Assim, a otimização e o controle desse estágio de branqueamento podem

ser facilitados pelo desenvolvimento de modelos robustos e acurados. Gustafson e Lewis (2002) propuseram um modelo que representasse corretamente as reações que ocorrem durante o branqueamento, e que simulasse os fluxos não-ideais de polpa e de licor dentro do reator.

Os autores desenvolveram o modelo através de dados publicados e de dados adquiridos de fábricas de celulose e papel. As características de fluxo foram modeladas utilizando um sistema integrado de reatores contínuos CSTR. A partir das cargas químicas, taxas de fluxo de polpa, arraste de lignina e temperatura do processo, o modelo prevê o número kappa de saída e o dióxido de cloro residual ao longo do tempo.

As considerações feitas para o desenvolvimento do modelo foram: a equação da taxa de reação é de primeira ordem em relação ao número kappa e isso requer que a reação global divida-se em reações de deslignificação rápida e lenta; a reação global de deslignificação possui uma fase inicial rápida seguida por uma fase lenta que atinge um limite além do qual não ocorre mais deslignificação; consideraram uma estequiometria não linear; e uma cinética de ordem 0,5 em relação à concentração do dióxido de cloro (GUSTAFSON; LEWIS, 2002).

O modelo cinético proposto é dado pelas Equações 25 a 29.

$$-\frac{dK_f}{dt} = k_f \cdot [ClO_2]^{0.5} \cdot K_f \quad (25)$$

$$-\frac{dK_s}{dt} = k_s \cdot [ClO_2]^{0.5} \cdot K_s \quad (26)$$

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (27)$$

$$-\frac{d(\Delta ClO_2)}{dK} = \alpha \cdot K^{-1} \quad (28)$$

$$K = K_f + K_s + K_{\text{não-reativa}} \quad (29)$$

onde K, K_f, K_s e K_{não-reativa} são as representações do número kappa total, reação rápida, reação lenta e não reativa respectivamente. A constante da taxa de reação é dada pela equação de Arrhenius, tanto para a reação rápida quanto para a lenta, na qual k₀ é o fator de frequência e

m L/mol^{0.5}.min, E_a é a energia de ativação em J/mol, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura em Kelvin. A concentração do dióxido de cloro, $[ClO_2]$, é dada em mol/L, ΔClO_2 é o consumo molar de dióxido de cloro por grama de polpa e α , em mol/g_{polpa}.kappa, é a constante estequiométrica que correlaciona o consumo de dióxido de cloro com a redução no número kappa.

As equações foram resolvidas utilizando um método implícito de resolução de equações diferenciais ordinárias para a previsão do número kappa e do consumo de dióxido de cloro. Os parâmetros ajustados para a reação lenta foram 60 kJ/mol para a energia de ativação e $7,14 \times 10^9$ L/mol^{0.5}.min para a constante da taxa de reação. Para a reação rápida, a energia de ativação foi arbitrariamente fixa em 60 kJ/mol, por falta de dados, e a constante da taxa de reação calculada foi de $3,98 \times 10^{13}$ L/mol^{0.5}.min (GUSTAFSON; LEWIS, 2002).

Para o modelo de dispersão da torre de branqueamento, os autores dividiram o equipamento em duas zonas em série nas quais o número de CSTRs utilizados determina o comportamento do fluxo. Um grande número de CSTRs foi utilizado para modelar a parte da torre de fluxo pistonado, que se caracteriza por possuir 80 % do volume da torre e, o volume restante foi modelado com um pequeno número de CSTRs para representar a zona de mistura. A combinação do modelo cinético e de dispersão permitiu uma simulação dinâmica do estágio D_0 de deslignificação.

2.3.2.3 Modelo de Axegård e Svensk (1979)

Para o estágio de extração alcalina, os autores estudaram um modelo que divide a reação em reação inicial rápida e reação final lenta. O modelo proposto é (FAPET, 2000):

$$\frac{dK}{dt} = -k_u \cdot [OH^-]^{0,2} \cdot K_1 - k_s \cdot [OH^-]^{0,05} \cdot K_2 \quad (30)$$

onde o número kappa, $K = K_1 + K_2$, k_u é a constante da taxa de reação inicial, k_s é a constante da taxa de reação final, ambas dadas pela equação de Arrhenius. A energia de ativação para a reação inicial é 39 kJ/mol e apenas 2 kJ/mol para a reação final.

O problema da implantação deste modelo é não considerar a influência da adição do peróxido de hidrogênio e do oxigênio no processo. O modelo representa apenas o consumo de hidróxido de sódio no reator de extração alcalina.

2.3.2.4 Modelo de Teder e Tormund (1977)

Para os estágios de branqueamento com dióxido de cloro, D₁ e D₂, os autores propuseram uma cinética baseada na concentração dos grupos cromóforos presentes na polpa (FAPET, 2000).

$$-\frac{dc_k}{dt} = k \cdot [ClO_2]^{0,5} \cdot [H^+]^{-0,3} \cdot (c_k - c_{k\infty})^3 \quad (31)$$

onde c_k é a concentração dos grupos cromóforos, e $c_{k\infty}$ é a concentração dos grupos cromóforos irremovíveis da polpa, aproximadamente 0,1 m²/kg, $[ClO_2]$ é a concentração molar do dióxido de cloro, $[H^+]$ é a concentração molar dos íons hidrogênio, e k é a constante da taxa de reação, dada por:

$$k = (a + b \cdot c_{k0}^{-2}) \cdot e^{\frac{Ea}{RT}} \quad (32)$$

A estequiometria proposta pelos autores para o consumo de dióxido de cloro é não-linear, dada por:

$$\frac{dClO_2}{dc_k} = k \cdot c_k^{-n} \quad (33)$$

Os autores também propuseram uma equação para a previsão do pH reacional.

$$\begin{aligned} d(H^+) &= k \cdot d(ClO_2) \\ d(pH) &= k \cdot d(\log H^+) \end{aligned} \quad (34)$$

onde a , b , n e k são constantes que dependem do processo de branqueamento e são determinadas empiricamente.

2.3.2.5 Modelo de Calais, Jain e Mortha (2008)

Esse estudo apresenta modelos matemáticos semi-empíricos novos e aprimorados para todos os estágios com dióxido de cloro e de extração (incluindo reforços com oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio) incorporados em um simulador da seqüência de branqueamento ECF desenvolvido na *Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques* (EFPG). O simulador prevê variações no número kappa, pH, alvura, consumo de químicos e DQO a cada passo de uma seqüência multiestágios de branqueamento ECF.

O primeiro propósito desse trabalho era melhorar equações cinéticas e estequiométricas envolvidas nos estágios de dióxido de cloro (D_0 , D_1 e D_2), para suas previsões para diferentes tipos de polpa *hardwood* e *softwood*. O segundo propósito era modelar os estágios de extração com e sem reforços com oxigênio e/ou peróxido de hidrogênio (E, EO, EOP, EP).

Para o estágio D_0 , os autores primeiramente consideraram a reação de deslignificação com dióxido de cloro como uma combinação de uma reação rápida seguida por uma lenta. Isso pode estar relacionado com o conceito de lignina reativa rápida e lenta. Em segundo, o grau de deslignificação aumenta com o aumento do fator kappa e com o decréscimo do número kappa da polpa não-branqueada. Em terceiro, a reação foi mais rápida a 50 °C do que a 40 °C, e descobriu-se que o consumo do dióxido de cloro em relação ao decréscimo do número kappa depende da temperatura, número kappa inicial, e carga inicial de ClO_2 (CALAIS; JAIN; MORTHA, 2008).

A taxa de remoção da lignina rápida e lenta é dada por:

$$\begin{aligned} R_f &= -\frac{dK_f}{dt} = k_f \cdot [ClO_2] \cdot K_f \\ R_s &= -\frac{dK_s}{dt} = k_s \cdot [ClO_2] \cdot K_s \end{aligned} \quad (35)$$

nas quais, as constantes das taxas de reação são dadas por:

$$\begin{aligned}
k_f &= 2,6 \cdot 10^{14} \cdot \exp\left(-\frac{68010}{R \cdot T}\right) \\
k_s &= 22,47 \cdot \exp\left(-\frac{2079}{R \cdot T}\right)_{softwood} \\
k_s &= 22,47 \cdot \exp\left(-\frac{1247}{R \cdot T}\right)_{hardwood}
\end{aligned} \tag{36}$$

Com a $[\text{ClO}_2]$ expressa como cloro ativo (mol/L), K_f e K_s a quantidade de lignina reativa rápida e lenta expressa como o número kappa. O número kappa total é $K = K_f + K_s + K_\infty$, no qual K_∞ é o “nível chão” ou a lignina não reativa. Os valores iniciais de número kappa rápido e lento K_{f0} e K_{s0} são dados por:

$$\begin{aligned}
K_{f0} &= 0,30 \cdot K_0_{softwood} \\
K_{s0} &= 0,50 \cdot K_0_{softwood} \\
K_{f0} &= 0,36 \cdot K_0_{hardwood} \\
K_{s0} &= 0,44 \cdot K_0_{hardwood}
\end{aligned} \tag{37}$$

no qual K_0 é o número kappa inicial da polpa.

O valor da energia de ativação para a fase cinética rápida é 68 kJ/mol, o valor correspondente para a fase lenta é 2 kJ/mol. O alto valor para a energia de ativação para a fase rápida implica que, durante essa fase, o dióxido de cloro reage com os grupos fenólicos livres presentes na lignina facilmente extraída, e a taxa é controlada pela reação química, e não pela difusão.

A relação estequiométrica entre o consumo de dióxido de cloro e o decréscimo do número kappa é dada por (CALAIS; JAIN; MORTHA, 2008):

$$\frac{d(\Delta\text{ClO}_2)}{dK} = li \cdot [H^+]^{-0,04} \cdot K^{-1,4} \tag{38}$$

$$\frac{d(pH)}{d(\Delta\text{ClO}_2)} = f(pH_i; IC_{carb}; IC_{Phe}, pK_{carb}, pK_{Phe}, m_i) \tag{39}$$

No qual, pH_i é o pH inicial, IC_i é a quantidade de grupos carboxila e fenólicos na polpa (em mol/100g de polpa), pK_i é a constante de dissociação para a quantidade de grupos carboxila e fenólicos, K é o número kappa no tempo t , $[H^+]$ é a concentração dos íons hidrogênio em mol/L e ΔClO_2 é o consumo molar de dióxido de cloro. Também li é uma

função do número kappa inicial (K_0), carga inicial de dióxido de cloro (ClO_{20}), e temperatura (T), como se segue (CALAIS; JAIN; MORTHA, 2008):

$$\begin{aligned}
 li &= 0,0958 \cdot \exp\left(\frac{734,4}{T}\right) \cdot (0,209 \cdot ClO_{20}^2 - 2,0757 \cdot ClO_{20} + 10,269) \cdot \\
 &(-0,006337 \cdot K_0 + 0,0005023 \cdot K_0^2)_{softwood} \\
 li &= 0,3832 \cdot \exp\left(\frac{314,8}{T}\right) \cdot (0,0048 \cdot ClO_{20}^2 - 0,0731 \cdot ClO_{20} + 1,3855) \cdot \\
 &(0,0335 \cdot K_0 - 0,0002 \cdot K_0^2)_{hardwood}
 \end{aligned} \tag{40}$$

Para o estágio de extração, utilizou-se um modelo semi-empírico para prever a redução do número kappa, alvura, pH e consumo de químicos. O modelo foi baseado nas medidas de consumo de peróxido de hidrogênio e de hidróxido de sódio, e do número kappa durante a reação de branqueamento. A taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio é de primeira ordem em relação à concentração do peróxido de hidrogênio.

$$\begin{aligned}
 R_{[H_2O_2]_{tot}} &= -\frac{d[H_2O_2]_{tot}}{dt} = k \cdot [H_2O_2]_{tot} \\
 k &= 1600 \cdot \exp\left(-\frac{4650}{R \cdot T}\right)
 \end{aligned} \tag{41}$$

Descobriu-se que a razão de decomposição do peróxido de hidrogênio é independente da pressão quando a pressão total variou de 1 a 10 bar.

A qualquer temperatura constante, a pressão não tem efeito na taxa de decomposição do peróxido de hidrogênio, nem existem efeitos notórios da pressão nas taxas de consumo de químicos. Um leve aumento na redução do número kappa e uma melhora evidente na alvura são atingidos quando se aumenta a pressão à temperatura constante. Notou-se que o expoente do número kappa depende da pressão do oxigênio. O modelo proposto para variação do número kappa com o tempo é:

$$\begin{aligned}
 \frac{dK}{dt} &= -k \cdot K^a \cdot [H_2O_2]^{1,8} \cdot [OH^-]^{0,2} \\
 k &= 0,55 \cdot \exp\left(13,67 - \frac{7740}{R \cdot T}\right)
 \end{aligned} \tag{42}$$

no qual, $a = F(P) = 0,0007 \cdot P^2 + 0,004 \cdot P + 2,1625$ e, P é a pressão do oxigênio em bar.

Para o segundo estágio de branqueamento com dióxido de cloro, D₁, o modelo cinético da literatura, Teder e Tormund (1977), foi aprimorado para os estágios D₁ e D₂.

$$\begin{aligned}
 R_{D1} &= -\frac{dK_D}{dt} = k_D \cdot [ClO_2]^{0,5} \cdot [H^+]^{-0,3} \cdot [K_D - K_{D\infty}]^m \\
 k_{D1} &= A_1 \cdot \left(\frac{1}{K_{D0}} + A_2 \right) \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \\
 \frac{dClO_2}{dK_D} &= \frac{A_3}{K_D^n}
 \end{aligned} \tag{43}$$

onde K_D é a quantidade de cromóforos presente na polpa, expressa como o coeficiente de absorção de luz a 457nm, K_{D∞} é o coeficiente de absorção da lignina não removível, aproximadamente 0,1 m²/kg, [ClO₂] é a concentração molar do dióxido de cloro, [H⁺] é a concentração molar dos íons hidrogênio, Ea é a energia de ativação, aproximadamente 59 kJ/mol, e K_{D0} é o coeficiente inicial de absorção de luz. As constantes A₁ e A₂ dependem do tipo de pré-branqueamento A₁ = 0,45x10¹⁰, A₂ = -0,435x10⁻³, A₃ = 0,292, n = 1 e m = 3 são valores publicados pela literatura (CALAIS; JAIN; MORTHA, 2008).

No caso de polpas *hardwood*, os valores ajustados foram A₃ = 0,0045 e m = 1. Os autores também notaram que o comportamento da polpa no estágio D₂ depende da alvura que entra nesse estágio, que depende do tipo da polpa e da quantidade de químicos aplicados nos estágios anteriores.

SIMULADORES DE CELULOSE E PAPEL

Modelos de processos são utilizados, na maioria dos casos, para projetos de novas unidades industriais ou para melhorar processos existentes, e para obter uma idéia de como a solução ótima deveria ser. Pelo teste de diferentes soluções no simulador, podem-se identificar os problemas potenciais, estrangulamento de processo, estratégias de controle, dentre outros. Muitas empresas utilizam simuladores como parte do processo para tomada de decisões e para novos investimentos. A simulação de processos é uma ferramenta útil para reduzir custos operacionais e melhorar a eficiência de unidades existentes, assim como é essencial para projetar novos sistemas e tornar o *start up* o mais lucrativo possível.

Os simuladores, em comparação a cálculos manuais por calculadoras e planilhas eletrônicas, aumentam a qualidade e reduzem os custos de projeto de um processo. As documentações ficam mais compreensíveis, especialmente para problemas complexos em larga escala. Permitem facilmente as análises alternativas, além de uma poderosa padronização de estudo ao se calcular balanços mássicos e energéticos. Conseqüentemente, a interação entre o objeto de estudo e as pessoas passa a ser de forma dinâmica e padronizada (HAMAGUCHI, 2007).

Durante os anos 70 e 80, o sistema computacional começou a ficar confiável o suficiente para realizar a simulação de processos, a programação na linguagem Fortran gerou a oportunidade de realizar cálculos rápidos de matemática complexa, mesmo com uma interface gráfica rudimentar. A solução era determinada, no estado estacionário, pelos fluxos de massa e pressão, através de abertura de válvulas, velocidade de bombas e nível dos tanques, depois se calculava as variáveis de qualidade, como concentração, taxa de reação e temperatura.

Nesse mesmo período, a empresa *Honeywell* adquiriu o SCADA (*Supervisory Control and Data Acquisition*), um simulador de processos que incluía: resolução para equações algébricas diferenciais; cálculos de fluxo e pressão; e interação com sistemas de controle. Isso resultou em ferramentas como o MASSBAL para engenharia e treinamento operacional. Outro simulador amplamente utilizado na indústria de papel e celulose é o WinGEMS, original da *Pacific Simulation*, mas agora pertencente à *Metso Automation*. A *Imagine that Inc.*, desenvolveu diretamente na plataforma do Windows, o simulador *Extend* para aplicações na área de papel e celulose. Posteriormente, desenvolveu-se no Canadá, na mesma plataforma do *Extend*, o simulador IDEAS, que hoje é amplamente utilizado nas indústrias de papel e celulose (DAHLQUIST, 2008).

Nessa época, os simuladores realizavam os balanços no estado estacionário, mas, em meados dos anos 1990, tornou-se aparente a necessidade da simulação no estado dinâmico, para permitir ao usuário avaliar as variáveis de processo ao longo do tempo. Assim, surgiu o CADSIM, que combinou a interface de desenho com uma inteiramente nova e original ferramenta para a simulação dinâmica de processos. A necessidade da simulação dinâmica também fez com que os outros softwares se aprimorassem para suprir tal demanda.

2.4.1 WinGEMS

A *Metso Automation* é uma empresa que oferece uma variedade de soluções e serviços para automação e gerenciamento de sistemas e, dentre seus ramos de aplicação industrial, encontra-se a indústria de papel e celulose. Um de seus produtos ofertados é o simulador de processos WinGEMS, desenvolvido por engenheiros de processo como uma ferramenta específica para solução de problemas industriais encontrados por engenheiros de processo e de projeto.

O WinGEMS permite ao usuário criar simulações dinâmicas ou estacionárias, através de ferramentas gráficas simples para blocos e correntes que são utilizados para construir os modelos. Na simulação dinâmica, as variações do processo são visíveis conforme elas ocorrem.

Como esse simulador opera no ambiente do Microsoft Windows, ele apresenta algumas facilidades como: controle de aproximação na interface gráfica, função de recortar e colar objetos, mostrar mensagens de erro e de alerta que informam ao usuário sobre problemas existentes na simulação, além de permitir ao usuário especificar as unidades de correntes e blocos individuais, ou globais do processo, pois os blocos são funções completamente independentes.

Uma vez completa a simulação, ela pode ser integrada com uma planilha financeira do Microsoft Excel, o que permite avaliar longas estratégias de negócios e planos de mercado. O simulador suporta planejamentos e tomadas de decisões mais acuradas, através da quantificação de benefícios financeiros ou de investimento de capital. Também ajuda a eliminar custos com equipamentos sub ou sobre dimensionados, além de facilitar a pesquisa sobre problemas existentes no processo, a avaliação de novos equipamentos e o controle do processo, o que acarreta em economia de tempo e material.

Outra característica desse simulador é a ferramenta que possibilita a comunicação com outros programas, como MS Excel, MS Access e PI. Isso permite a troca automática de dados entre as aplicações, tanto para dados de entrada quanto de saída.

O usuário também pode escrever seus próprios blocos de processo nas linguagens Fortran ou C, no caso de operações unitárias específicas, nas quais possua conhecimento específico sobre o processo. O simulador realizará os cálculos padrões nesse bloco.

O diagrama do WinGEMS pode mostrar um texto dinâmico que mostra os valores das variáveis de processo conforme os cálculos ocorrem, e os valores podem aparecer em quantas

figuras o usuário deseje. Possui um bom editor gráfico e a maioria dos comandos são intuitivos para os usuários do Windows. O software possui uma boa velocidade de simulação, o que não é usual para o carregado código do Windows, que possibilita a adição de atributos impressionantes, mas que normalmente tornam o computador mais lento (MCCUBBIN, 1997).

2.4.2 IDEAS

Atualmente, o proprietário do simulador dinâmico IDEAS é o grupo *Andritz*, que fornece sistemas, equipamentos e serviços para diversos segmentos industriais, dentre eles encontra-se a indústria de papel e celulose. A área de automação da *Andritz* é responsável em prover uma ampla faixa de soluções em engenharia, controle, instrumentação e simulação para as indústrias de papel e celulose.

O simulador IDEAS realiza balanços de massa, energia e momento, além de oferecer soluções para fluxos e pressão para redes complexas de tubulações. Pode-se utilizar aproximadamente 60 componentes nas fases sólida, líquida e gás. Também é utilizado como uma plataforma para modelagem de processos, controle avançado, treinamento operacional e otimização de processos.

Os modelos desse software representam processos através de princípios básicos de física e química, possui bibliotecas para celulose e papel que permitem ao usuário simular um processo *kraft* convencional ou uma indústria de papel com um nível macro de fidelidade.

É uma ferramenta útil para resolução de problemas complexos de engenharia tais como: dimensionamento ou verificação de equipamentos de processo, controle preditivo ou de resposta do processo, e métodos de lógica de controle. Isso acarreta em aumento da qualidade do produto e em redução de custos operacionais.

Esse simulador pode modelar qualquer equipamento e é capaz de se comunicar com sistemas DCS. Assim os operadores podem ser treinados na mesma interface gráfica e com a mesma lógica que utilizam no processo industrial. Estudos mostraram que o uso da simulação corrige 82 % dos problemas em sistemas DCS antes da implantação de campo, o que representa uma economia enorme nos custos e auxilia os produtores de polpa a terem partidas de operação mais rápidas, seguras e econômicas.

Também se utiliza esse simulador para analisar erros de programação do sistema DCS e um exemplo dessa aplicação foi o caso do projeto de expansão da linha de fibras C da

Aracruz Celulose. Durante a implantação do projeto, tanto o processo quanto o sistema DCS foram analisados juntos. Com isso, mais de 1800 erros no sistema DCS foram corrigidos, e a fábrica realizou uma partida 17 % acima da meta, gerando milhões em rendimento adicional (BOGO *et al*, 2002).

Para os cálculos de fluxo e pressão,

o software considera uma solução interativa entre um simulador sequencial e uma resolução simultânea à parte. Para tarefas específicas, especialmente para controle de processos, a plataforma do software Matlab, através do SIMULINK, tem sido frequentemente utilizada.

2.4.3 CADSIM Plus

O proprietário e distribuidor do software de simulação CADSIM Plus é a Aurel Systems Inc., que em 1977 foi incorporada por Larry S. Wasik. Em 1983, o Sr. Wasik pertencia a um pequeno grupo de engenheiros de processo, que foram pioneiros no uso da simulação em estado estacionário. O grupo rapidamente notou que uma interface baseada em texto, o que era comum em softwares de simulação de processos na época, não era amigável para os engenheiros de processo, e necessitava-se de fortes ligações entre o fluxograma do processo e o modelo da simulação, para que os dados que entrassem na simulação e os resultados gerados fossem vistos de forma prática e útil.

O Sr. Wasik desenvolveu o CADSIM, que era a interface de desenho original para a SACDA Inc.'s, pioneiro do simulador de processos no estado estacionário MASSBAL. O simulador CADSIM permitiu que um desenho CAD fornecesse uma fonte de dados para a simulação de processos. Dessa maneira, conseguia-se desenhar um fluxograma de processo no CADSIM mais rapidamente do que no AutoCAD, e, ao mesmo tempo, criava-se uma simulação de processos.

O simulador suporta qualquer nível de complexidade de desenhos, desde um simples diagrama de blocos, até detalhados fluxogramas de engenharia. A capacidade CAD é adequada especialmente para diagramas P&ID e para fluxogramas de lógica. Os desenhos do CADSIM Plus podem ser exportados para o AutoCAD e para outros programas CAD padrões.

Atualmente o CADSIM Plus substituiu o CADSIM como uma solução completa para a simulação de processos químicos, que faz balanços de massa e energia nos fluxogramas de processo, e retrata condições dinâmicas ou estacionárias em uma única ferramenta. Isso auxilia em busca de soluções para estrangulamentos de processo, procura dos potenciais problemas para o controle de qualidade, estratégias para gerenciamento de resíduos, aumento da eficiência do processo e treinamento de operadores.

O software possui um fluxograma eletrônico no modo de simulação. Desta forma, o desenho original do CADSIM se torna uma ferramenta de simulação animada e interativa, pois qualquer objeto gráfico pode ser animado, por exemplo, para mostrar o nível dos tanques, condições de liga ou desliga das bombas, válvulas abertas ou fechadas, dentre outros. O usuário é capaz de mudar as condições operacionais enquanto ocorre a simulação do processo. Os resultados da simulação, números e texto, podem ser formatados em qualquer forma e dispostos em qualquer local do desenho. Os resultados são atualizados automaticamente a cada iteração da simulação. Utilizam-se gráficos temporais para o acompanhamento das repostas dinâmicas.

A simulação dinâmica pode ser utilizada para: otimização de processos, planejamento de operação, teste do sistema de controle DCS (*Distributed Control System*) e desenvolvimento de estratégias de controle.

O CADSIM Plus possui a habilidade de detalhar todos os aspectos da simulação utilizando o código padrão 'C' nos seus módulos, enquanto provê um desempenho excelente em relação ao tempo de execução em computadores comuns.

O software CADSIM Plus permite ao usuário criar módulos particulares de simulação, chamados módulos dinâmicos de ligação, DLM (*Dynamically Linked Modules*). Através de uma linguagem de programação pré-definida, 'C++', o programador pode incorporar seus próprios cálculos ao seu DLM. Após a compilação e à ligação, o DLM torna-se parte do software e pode interagir com qualquer outro módulo de simulação. Encontra-se um exemplo dessa aplicação no trabalho de Chbel e Lapierrière (2009) que utilizaram o software para desenvolver um módulo de simulação Jacobiano que permite gerar variações automáticas em variáveis manipuladas para calcular o ganho do processo em diferentes pontos de operação. Esses ganhos podem ser utilizados para fazer o ajuste dos parâmetros dos controladores do processo (CHBEL; LAPERRIÈRE, 2009).

ANÁLISE DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Em relação à deslignificação com oxigênio, o modelo proposto por Agarwal *et al* (1999) é de fácil aplicação para identificação de parâmetros, principalmente quando a modelagem baseia-se em dados industriais, pois a reação é representada através do número kappa global, ou seja, não é necessária a caracterização de lignina de reação rápida e lenta.

Esse modelo também é eficiente para ser aplicado em simuladores, pois como considera a presença do oxigênio no modelo cinético, o simulador consegue prever variações no número kappa causadas pela variação desse reagente.

A identificação dos parâmetros do modelo proposto por Violette (2003) também é simples, pois além de considerar o número kappa global da reação, o modelo para consumo de álcali é linear e diretamente proporcional ao decaimento do número kappa ao longo do reator. Contudo, como o autor utilizou excesso de oxigênio no meio reacional, esse parâmetro não é utilizado na equação cinética, restringindo a aplicação do modelo em simuladores, pois a simulação não consegue calcular variações no número kappa provenientes de alterações na quantidade desse químico.

Rubini (2006) também utilizou os modelos citados acima em sua modelagem. Os resultados do trabalho de Rubini (2006) apresentaram um erro médio de 8,5 %, satisfatórios para a modelagem industrial. Assim, escolheu-se utilizar os modelos de Agarwal *et al* (1999) e de Violette (2003) nesse trabalho, com base nos resultados obtidos de Rubini (2006) e devido à especificidade dos dados disponíveis.

Ainda há pouco estudo em relação à modelagem matemática do branqueamento ECF. A abordagem seguida por Germgard e Teder (1980) falha por englobar os dois primeiros reatores da seqüência ECF em apenas um modelo, impossibilitando a otimização de cada reator. Além de ser um modelo de quinta ordem em relação ao número kappa, o que não é uma representação realística do processo de deslignificação.

O modelo proposto por Gustafson e Lewis (2002) apresenta uma melhoria em relação ao modelo de Germgard e Teder (1980), pois caracteriza apenas o primeiro reator da seqüência. Contudo, para sua aplicação, é necessária a realização de análises laboratoriais para quantificar as ligninas de reação rápida e lenta, restringindo a aplicação desse modelo em casos de modelagem industrial.

O mesmo problema encontrado no modelo de Gustafson e Lewis (2002) ocorre no modelo proposto por Axegard e Svensk (1979) para representar o reator OP, pois necessita-se da identificação das ligninas rápida e lenta de reação.

Para o reator D_1 da seqüência ECF, o modelo proposto por Teder e Tormund (1997) necessita da concentração dos grupos cromóforos. Como os dados industriais caracterizam esse reator pela alvura da polpa branqueada, esse modelo não pode ser aplicado.

Modelos mais recentes foram propostos para Calais, Jain e Mortha (2008) para toda seqüência de branqueamento ECF, contudo tais modelos também dependem da caracterização das ligninas rápidas e lenta de reação.

Capítulo 3 – Metodologia

Nesse capítulo apresenta-se a metodologia empregada para o desenvolvimento dos modelos matemáticos que representam o processo de deslignificação com oxigênio e o processo de branqueamento ECF. Descrevem-se a forma de coleta e tratamento de dados, etapas fundamentais para o desenvolvimento de modelos confiáveis e representativos da realidade.

As linhas um e dois de deslignificação com oxigênio foram representadas pelos modelos cinéticos propostos por Agarwal *et al* (1999) e por Violette (2003). Para que o modelo reproduza fielmente o comportamento do processo, realizou-se o ajuste dos parâmetros das equações através de métodos clássicos de otimização. O processo de branqueamento ECF foi representado por modelos empíricos, também obtidos através de métodos clássicos de otimização.

Este capítulo apresenta também um estudo sobre os modelos empregados pelo simulador CADSIM Plus para representação do processo, dentre eles encontram-se os equipamentos de lavagem da polpa, misturadores de agentes químicos, reatores e controladores presentes na unidade industrial.

COLETA DE DADOS

Após a implantação do projeto de expansão MA-1100, com a implantação de uma nova linha de deslignificação e do processo de branqueamento ECF da indústria Klabin Papéis Monte Alegre, o processo entrou em operação estável a partir de março de 2008. Assim, o conjunto de dados industriais utilizado no presente trabalho foi coletado a partir de tal data.

A empresa mantém um histórico de todas as medições em um software denominado PI, através do qual os dados foram compilados, via uma interface de ligação com o programa Microsoft Excel. Há diversas maneiras de aquisição de dados do PI pelo Microsoft Excel. Nesse trabalho os dados foram coletados em medidas horárias para os diversos instrumentos de campo.

No caso das medidas de viscosidade, os dados foram obtidos através de uma planilha de acompanhamento diário do processo, preenchida pelos operadores, que realizam análises laboratoriais para diversas variáveis do processo.

Para aumentar a confiabilidade dos dados e eliminar problemas como: erros de leitura no instrumento, instrumentos fora de operação, paradas na produção e alteração de produção, alguns cuidados, descritos adiante, foram tomados.

Foram coletados dados desde março de 2008 até fevereiro de 2009, excluindo o mês de julho de 2008, durante a parada geral da fábrica. Esse período foi suficiente para recriar a dinâmica do processo e gerar a quantidade de pontos necessária para análises confiáveis.

A produção de celulose foi calculada por uma relação que envolve a consistência, vazão volumétrica da polpa e o rendimento da polpa na depuração. Comparou-se o valor de produção calculado com o valor da meta de produção estipulada pela empresa. Foram descartados os dados que divergissem em 10 % da meta estipulada, para garantir que o processo estivesse operando no estado estacionário.

Para o processo de deslignificação com oxigênio, foram coletados os dados do PI de: vazão volumétrica de polpa de entrada, temperatura da polpa na entrada dos reatores, pressão e vazão mássica do oxigênio, vazão volumétrica de álcali, consistência, número kappa medido na saída do digestor Esco e número kappa medido na entrada do reator D_{HT} , primeiro reator da linha de branqueamento ECF.

Foram considerados os valores lidos nos instrumentos, portanto não foram feitas análises laboratoriais para aferição de tais medidas. Por ser um processo novo em operação, as análises laboratoriais ainda estavam em processo de ajuste de rotina. Contudo, sabe-se pela operação, quais são os valores usuais de controle das variáveis.

As principais fontes de erro estão associadas às medidas de número kappa da polpa, pois não existem medidas individuais para cada linha. O kappa de entrada da deslignificação é medido na saída do digestor Esco, do qual provem a polpa para o branqueamento. O número kappa de saída da planta de deslignificação é dado por um medidor inserido na corrente de entrada do branqueamento ECF.

Para a linha de branqueamento ECF, em relação ao estágio D_{HT} , foram coletados os dados do PI de: temperatura na linha de entrada de polpa do reator, vazão volumétrica de dióxido de cloro, vazão volumétrica de ácido sulfúrico para correção do pH, alvura e consistência da polpa de entrada e pH do tanque de filtrado. Para o estágio OP, coletaram-se os dados de: vazão volumétrica de álcali e peróxido de hidrogênio, vazão mássica e pressão de oxigênio, pressão do reator, temperatura da polpa de entrada, número kappa após o reator,

pH do tanque de filtrado. Para o estágio D₁, foram coletados os dados de: vazão volumétrica de dióxido de cloro, temperatura da polpa de entrada do reator, alvura da polpa de entrada do reator, vazão volumétrica de ácido sulfúrico para correção do pH, alvura da polpa que segue para as torres de estoque de polpa branqueada.

As medidas de viscosidade da polpa de entrada do reator D_{HT} e de saída do reator D1 foram obtidas através da planilha de acompanhamento do processo, que registra as análises laboratoriais realizadas a cada quatro horas.

Os valores das variáveis foram normalizados para assegurar o sigilo industrial. As variáveis foram normalizadas no intervalo [-1,1] segundo a seguinte expressão:

$$x_{norm} = -1 + 2 \left(\frac{x - x_{inf}}{x_{sup} - x_{inf}} \right) \quad (44)$$

Onde x é a variável a ser normalizada, x_{norm} é a variável normalizada e x_{inf} e x_{sup} são os limites inferior e superior do intervalo de normalização, respectivamente.

TRATAMENTO DOS DADOS

O primeiro período de amostragem foi realizado de março a agosto de 2008, excluindo-se o mês de julho no qual ocorreu a parada geral. Isso resultou em 4594 padrões do conjunto de dados composto pelas variáveis citadas anteriormente. Após a realização do balanço de massa para garantir que o processo estava no estado estacionário, restaram 1719 padrões. Nesse segundo conjunto de dados, avaliaram-se as variáveis a serem modeladas, como o número kappa da polpa da saída da deslignificação com oxigênio, o número kappa da polpa de saída do reator OP e as alvuras das polpas de entrada do reator D_{HT} e saída do reator OP. No caso da alvura da polpa que sai do reator D_{HT}, a variável apresentou duas faixas de operação distintas, resultado de polpas distintas. A Figura 5 ilustra a variação desta variável para os 1719 padrões.

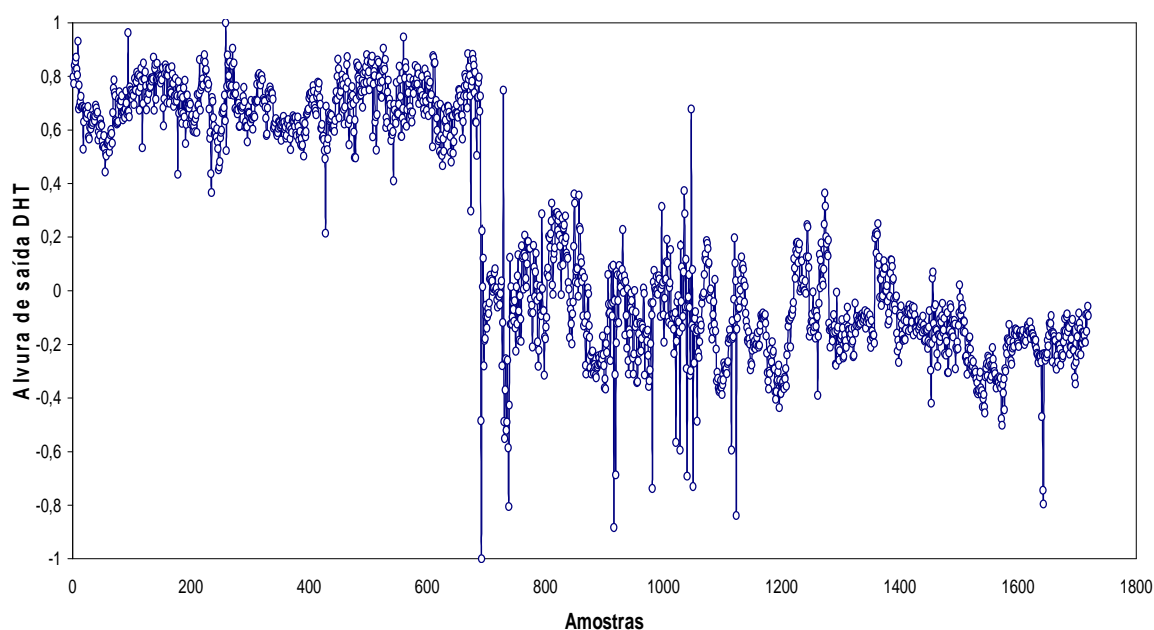


FIGURA 5 – ALVURA NORMALIZADA DA POLPA DE SAÍDA DO REATOR D_{HT} NO CONJUNTO DE 1719 PADRÕES

A primeira faixa de operação foi descartada do conjunto por não ser mais característica da produção.

O novo conjunto de dados possui 1029 padrões, dos quais foram excluídos valores que apresentaram amplitude zero para as variáveis processuais, ou seja, representam falhas do instrumento de campo. Descartaram-se, também as medidas inconsistentes, como: valores de número kappa da polpa de entrada do reator D_{HT} maiores do que os valores de número kappa da polpa na entrada da designificação com oxigênio. Seguindo a mesma lógica, descartaram-se os valores de número kappa da polpa na saída do reator OP maiores do que os valores de número kappa da polpa na entrada do reator D_{HT} . Também, descartaram-se os valores da alvura da polpa branqueada menores do que os valores da alvura da polpa que entra no reator D_1 .

Isso resultou em 275 padrões para a modelagem, assim foram coletados mais dados para aumentar a confiabilidade da simulação. O novo período de amostragem foi de outubro de 2008 a fevereiro de 2009. As mesmas análises foram realizadas, o que resultou em um total de 470 padrões. As Figuras 6, 7, 8, 9 e 10 ilustram o número kappa normalizado da polpa na saída do digestor Esco, o número kappa normalizado da polpa na entrada do reator D_{HT} , o número kappa normalizado da polpa na saída do reator OP, a alvura normalizada da polpa de entrada do reator D_1 e a alvura da polpa branqueada, respectivamente.

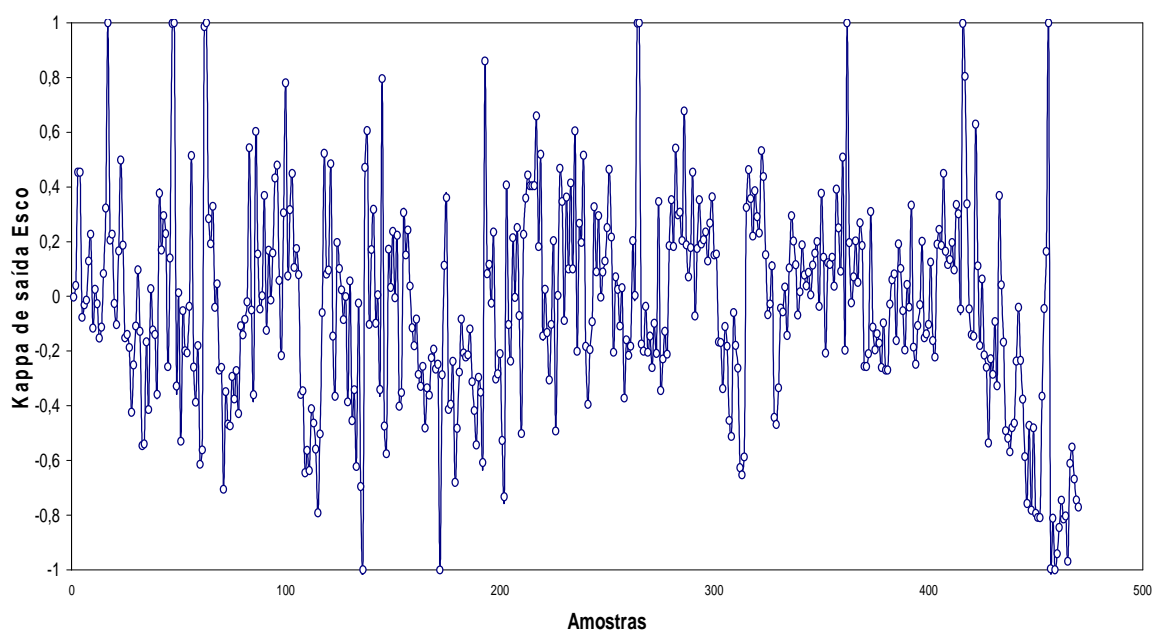


FIGURA 6 – NÚMERO KAPPA NORMALIZADO DA POLPA DE SAÍDA DO DIGESTOR ESCO NO CONJUNTO DE 470 PADRÕES

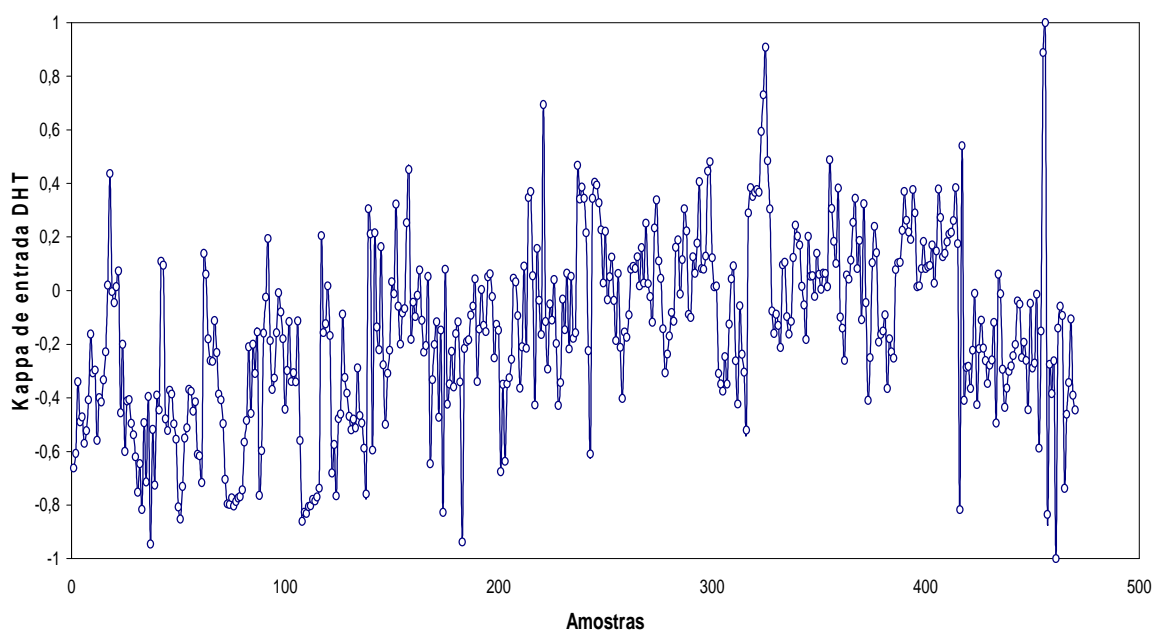


FIGURA 7 – NÚMERO KAPPA NORMALIZADO DA POLPA DE ENTRADA DO REATOR D_{HT} NO CONJUNTO DE 470 PADRÕES

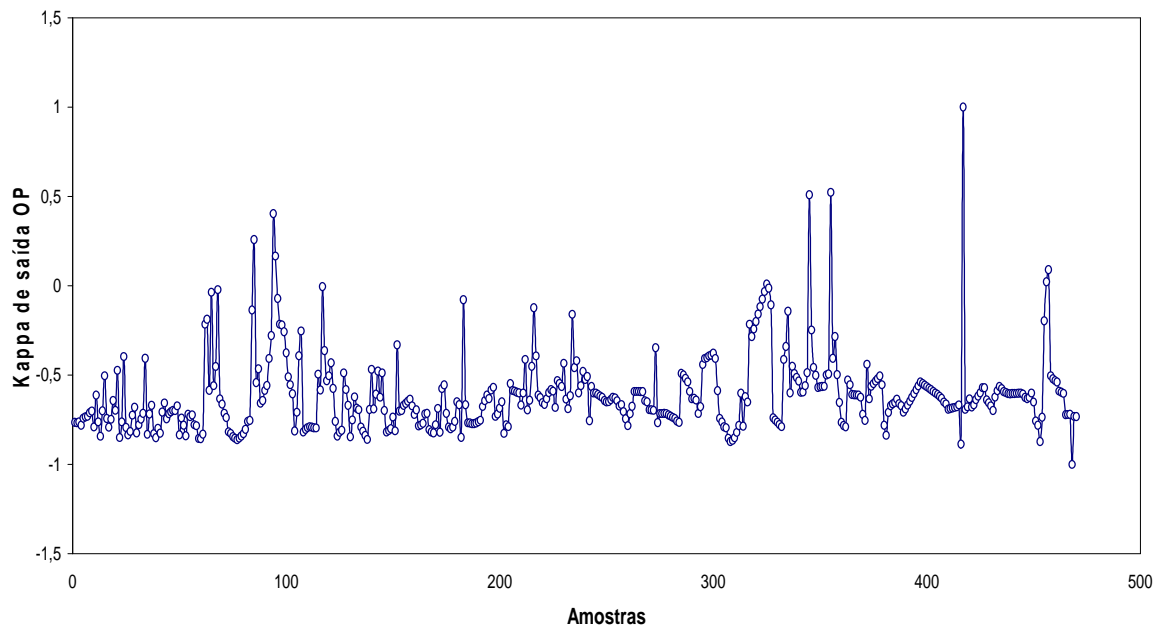


FIGURA 8 – NÚMERO KAPPA NORMALIZADO DA POLPA DE SAÍDA DO REATOR OP NO CONJUNTO DE 470 PADRÕES

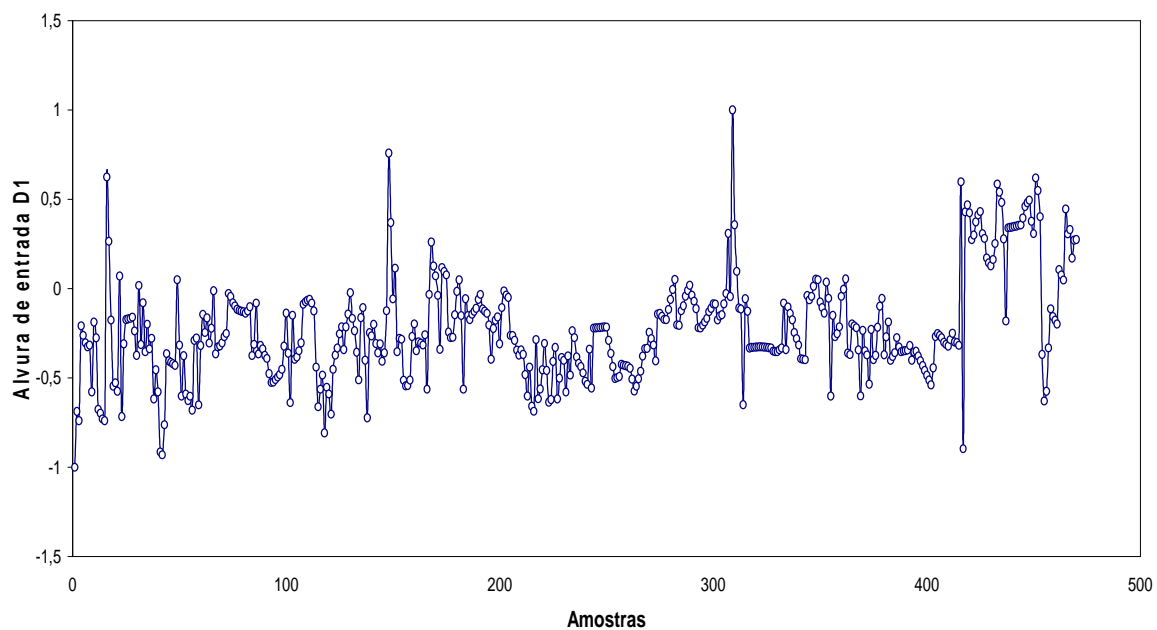


FIGURA 9 – ALVURA NORMALIZADA DA POLPA DE ENTRADA DO REATOR D₁ NO CONJUNTO DE 470 PADRÕES

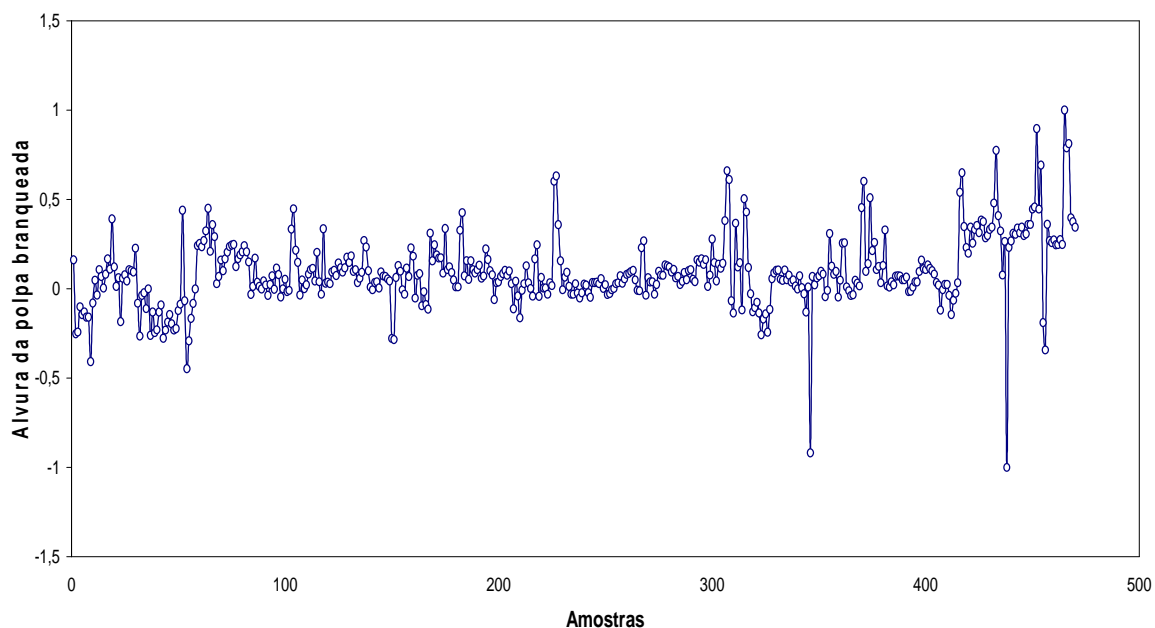


FIGURA 10 – ALVURA NORMALIZADA DA POLPA BRANQUEADA NO CONJUNTO DE 470 PADRÕES

As demais variáveis do processo, como temperaturas, vazões mássicas e volumétricas, pressão e consistências, também foram avaliadas para garantir o comportamento estacionário do processo.

DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS FENOMENOLÓGICOS DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

A etapa de identificação da cinética da deslignificação com oxigênio foi semelhante ao trabalho realizado por Rubini (2006), contudo alterou-se a matéria-prima utilizada no processo. Assim, um novo ajuste foi necessário, pois os parâmetros ajustados por Rubini (2006) não são representativos do novo processo.

Os modelos para a cinética de deslignificação implementados no presente trabalho foram os modelos propostos por Agarwal *et al* (1999) e por Violette (2003), conforme descritos no Capítulo 2. A escolha de tais modelos permite avaliar a influência da presença do oxigênio no meio reacional, pois Violette (2003) desconsidera a concentração dessa espécie química em seu modelo. Esses modelos representam a cinética de deslignificação em uma

etapa de reação, assim eles foram escolhidos, em detrimento dos demais modelos propostos na literatura, que consideram fases rápida e lenta de reação, pois a medida de número kappa disponível refere-se ao kappa global, e não caracteriza tais fases reacionais. Como o objetivo do trabalho não é identificar as fases de reação, o que é possível ser feito através de análises laboratoriais, os modelos acima citados foram aplicados e representaram adequadamente o processo de deslignificação com oxigênio.

Após escolher os modelos cinéticos, foi necessário definir o modelo para consumo de álcali. O modelo proposto foi um modelo linear, similar ao proposto por Violette (2003), ou seja, proporcional ao decréscimo do número kappa, conforme a Equação 45.

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = \alpha \cdot \frac{dK}{dt} \quad (45)$$

onde $[OH^-]$ é a concentração de álcali na solução em g/L, K é o número kappa da polpa e α é uma constante de proporcionalidade dependente do processo.

Em seus experimentos, Violette (2003) determinou a concentração do álcali, em g/L, antes e após a deslignificação com oxigênio, através da titulação com ácido até pH neutro. O autor notou que o decréscimo na concentração de álcali era proporcional ao decréscimo no número kappa, e essa relação apresentou um alto grau de linearidade ($R^2 = 0,95$) (VIOLETTE, 2003).

O sistema de equações diferenciais de primeira ordem, composto pela cinética de reação e pelo modelo de consumo de álcali, foi resolvido através da integração direta no tempo médio de residência do reator. Para a integração, utilizou-se o método de Runge-Kutta de quarta ordem com passo variável.

Para assegurar que o valor obtido com a integração do sistema de equações estivesse de acordo com o valor real obtido na saída do reator, ajustaram-se os parâmetros através de rotinas de otimização, com o objetivo de encontrar o conjunto de parâmetros que melhor descrevesse o processo estudado. O fluxograma da Figura 11 ilustra o desenvolvimento do modelo.

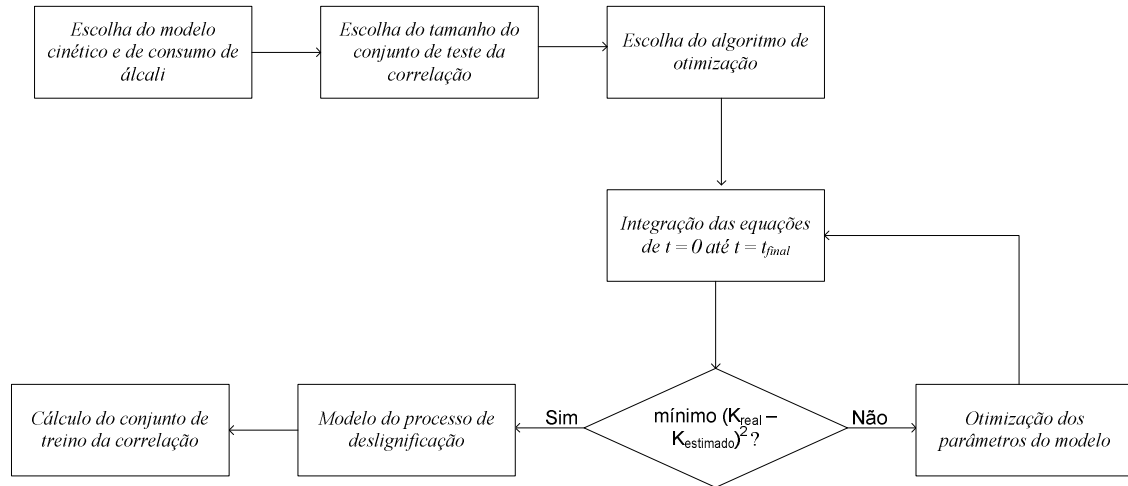


FIGURA 11 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO FENOMENOLÓGICO

As rotinas de otimização foram resolvidas simultaneamente com o método de integração, a fim de obter os parâmetros cinéticos representativos do processo. Como são parâmetros não lineares, o ajuste foi feito através de métodos clássicos de otimização: BFGS, DFP, *Steepest Descent*, *Gauss Newton*, *Levenberg-Marquardt* e *Simplex*.

A otimização foi realizada pela avaliação da função objetiva, dada pelo erro quadrático normalizado, como mostra a Equação 46. O erro quadrático foi utilizado para qualificar o resultado dos parâmetros ajustados. Um valor mínimo do erro quadrático implica que não há a necessidade de um novo ajuste de parâmetros. Também se utilizou testes de inspeção visual e o número de iterações para avaliar os modelos.

$$VV = \frac{\varepsilon^2}{N \cdot \overline{M}} \quad (46)$$

onde VV representa o erro normalizado para o conjunto de pontos em estudo, ε é o erro dado pela diferença entre o valor real da variável e o valor calculado pelo modelo, N é o número de pontos do conjunto de dados e \overline{M} é o valor médio do conjunto de dados reais do processo.

DESENVOLVIMENTO DOS MODELOS EMPÍRICOS DO BRANQUEAMENTO ECF

Para a modelagem empírica de sistemas, primeiramente é necessária a análise de todos os dados e informações relevantes ao processo. É preciso identificar quais variáveis influenciam significativamente o comportamento da unidade e quais variáveis não interferem.

Como o reator D_{HT} da seqüência de branqueamento ECF é um reator de deslignificação, a modelagem foi feita para a previsão do número kappa. Em relação ao reator D_1 , que é responsável pelo aumento e estabilidade da alvura da polpa, a variável modelada foi a própria alvura da polpa.

Os reatores D_{HT} e OP foram modelados como uma única unidade reacional, pois as medidas *on-line* de número kappa disponíveis são as de entrada do reator D_{HT} e as de saída do reator OP. Assim não é possível avaliar os processos individualmente.

Como descrito no Capítulo 2, o modelo proposto por Germgard e Teder (1980) também considera os estágios de deslignificação e de extração como um só. Os autores admitiram que o papel da extração é remover a lignina que se tornou solúvel no estágio anterior, assim o número kappa medido após o estágio inicial não representaria o número kappa real do processo, pois apresentaria uma medida da lignina oxidada. Já o número kappa medido após a extração alcalina considera apenas a lignina remanescente na polpa (DENCE; REEVE, 1996).

Para o reator D_{HT} e OP, as seguintes variáveis foram admitidas como dependentes na modelagem para previsão do número kappa de saída do reator OP: produção calculada em ADT/d, temperatura da polpa de entrada do reator D_{HT} em °C, concentração da solução de dióxido de cloro em g/L, consistência da polpa de entrada do reator D_{HT} , vazão volumétrica de álcali aplicada no reator OP em L/min, vazão volumétrica de peróxido de hidrogênio aplicada no reator OP em L/min, vazão mássica de oxigênio aplicada no reator OP em kg/h, temperatura da polpa de entrada do reator OP em °C e número kappa de entrada do reator D_{HT} .

No caso do reator D_1 , para modelar a alvura de saída da polpa, as variáveis dependentes foram: produção calculada em ADT/d, número kappa de saída do reator Esco, número kappa de entrada do reator D_{HT} , número kappa de saída do reator OP, vazão volumétrica da solução de dióxido de cloro aplicada no reator em m³/h, temperatura da polpa de entrada no reator em °C e alvura de entrada do reator. A escolha da utilização dos números

kappa ao longo do processo foi baseada no fato de serem valores que representam cada etapa de reação, e já carregam consigo a influência das demais variáveis do processo.

Em todos os processos, a sequência de modelagem abordada foi a mesma. Inicialmente admitiu-se uma relação linear entre as variáveis do processo, depois se propôs um modelo quadrático. Como nesses casos, os coeficientes a serem ajustados eram lineares, utilizou-se o método de regressão linear múltipla dentro de um intervalo com 95 % de confiança para os coeficientes a serem estimados. Calcularam-se também os resíduos do modelo e quais eram os pontos *outliers*, os quais representam pontos que possuem residual maior do que o esperado em um nível de significância de 5 %. O fluxograma da Figura 12 ilustra o desenvolvimento do modelo.

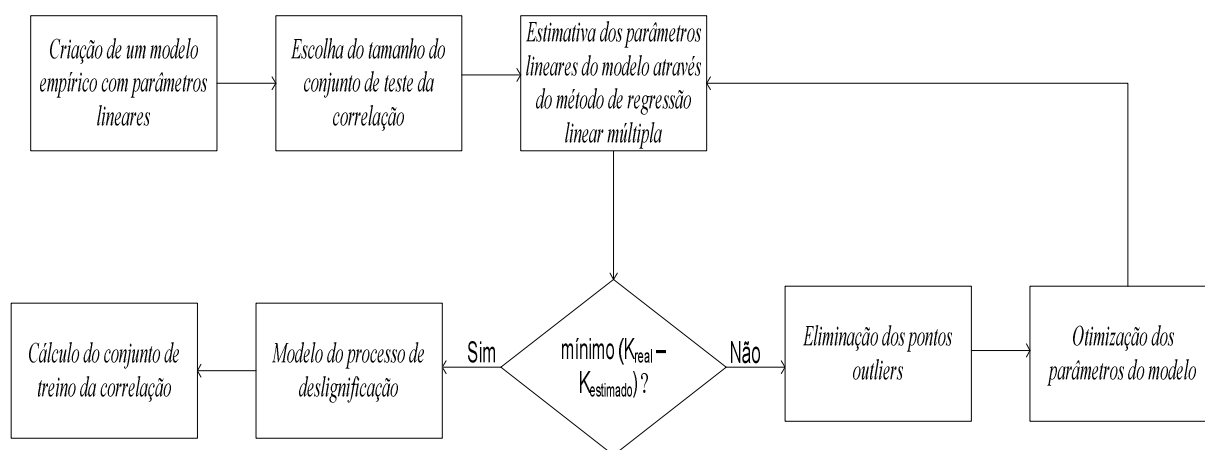


FIGURA 12 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO EMPÍRICO COM PARÂMETROS LINEARES

Como os processos de deslignificação e de branqueamento possuem características não lineares, como já descrito por diversos autores da literatura, foram propostos modelos de potência e exponenciais para o estudo do processo. Nesse caso, os coeficientes não lineares foram ajustados pelos métodos clássicos de otimização, como: BFGS, DFP, *Steepest Descent*, *Gauss Newton*, *Levenberg-Marquardt* e *Simplex*. A modelagem foi realizada no programa Matlab, através de rotinas prontas dadas pelo *software*.

Também utilizou-se a avaliação do erro quadrático, dado pela Equação 46, para qualificar o resultado dos parâmetros ajustados, além de testes de inspeção visual e do número de iterações para avaliação dos modelos.

O ajuste dos coeficientes lineares de tais modelos também foi feito pelo método de regressão linear múltipla dentro de um intervalo com 95 % de confiança para os coeficientes a

serem estimados. Após o ajuste, eliminaram-se os *outliers* com o intuito de melhorar a capacidade de previsão do modelo. O fluxograma da Figura 13 ilustra o desenvolvimento do modelo.

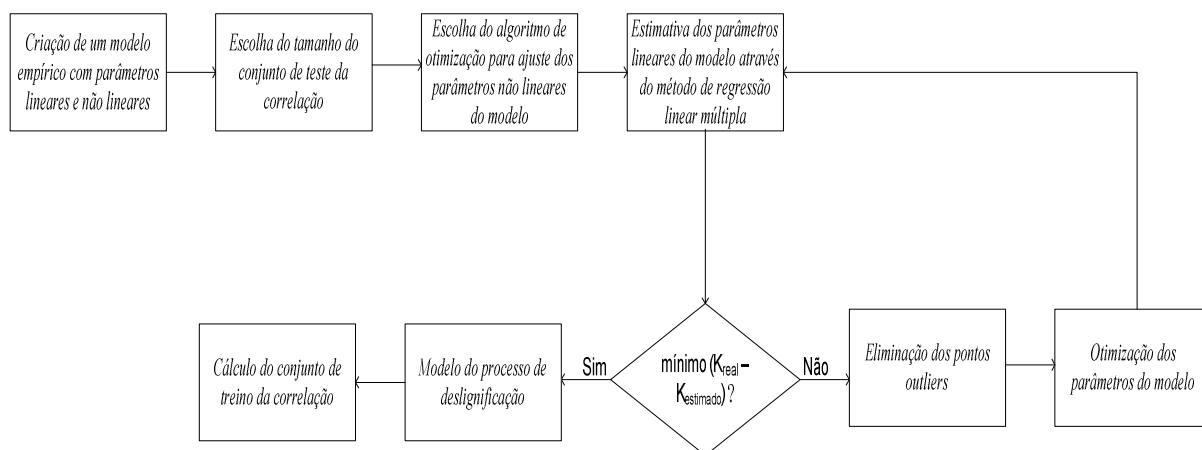


FIGURA 13 - FLUXOGRAMA DO PROCEDIMENTO UTILIZADO PARA O DESENVOLVIMENTO DO MODELO EMPÍRICO COM PARÂMETROS LINEARES E NÃO LINEARES

METODOLOGIA DE CÁLCULO DOS MÓDULOS DO SIMULADOR CADSIM PLUS

O simulador de processos CADSIM Plus é um software designado para facilitar a simulação dos processos químicos aos engenheiros de processo. Ao iniciar um novo desenho no CADSIM Plus, primeiramente adicionam-se os elementos gráficos, em seguida adicionam-se as informações sobre o processo. É necessário especificar as correntes de entrada da simulação, e finalmente processa-se a simulação para obter os resultados desejados.

Os elementos gráficos incluem linhas de processo, tubulações com peças integradas de equipamentos, aliado a textos gráficos que geram informações e dados, a Figura 14 ilustra um fluxograma de uma linha de fibras representado no CADSIM Plus. O CADSIM Plus é parcialmente movido por palavras-chave, assim, existem diversos tipos de texto para vários propósitos. Os elementos gráficos podem ser animados para aumentar a qualidade da exibição dos dados simulados.

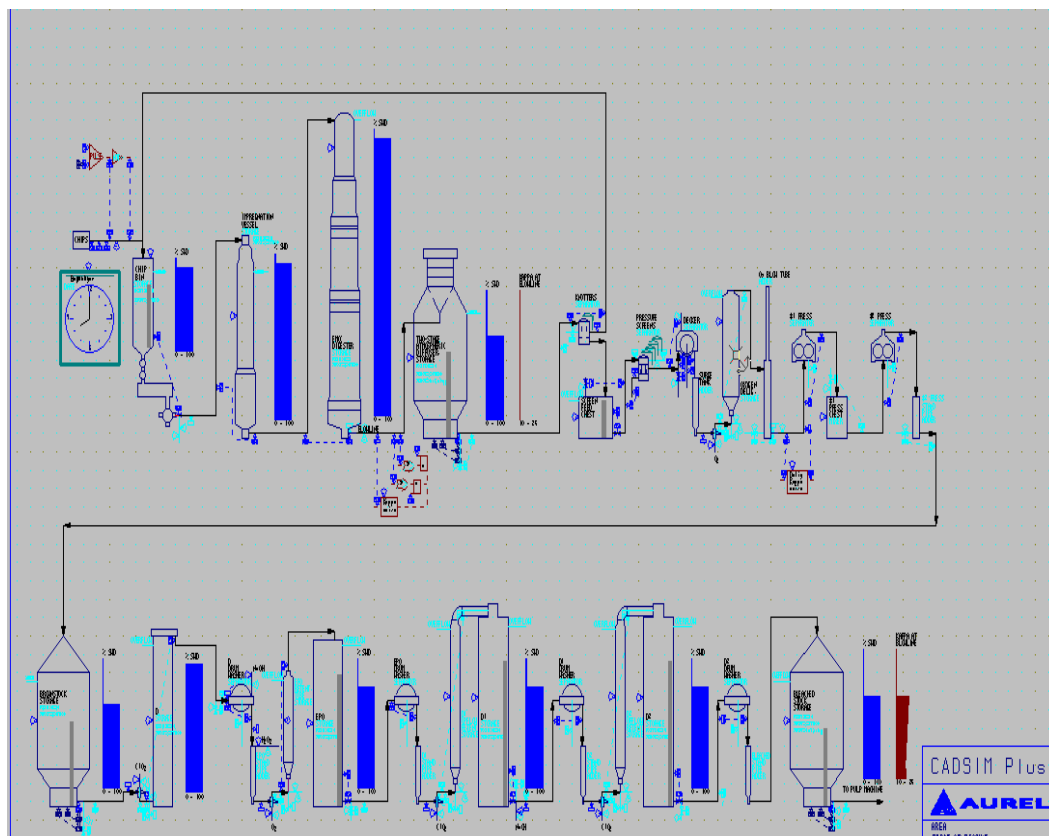


FIGURA 14 - EXEMPLO DE FLUXOGRAMA DO SOFTWARE CADSIM PLUS

O modo de simulação do desenho permite a observação dos valores simulados e de suas unidades para as diversas correntes do processo, além de criar gráficos para o acompanhamento das variáveis, possibilitar ajuste dos controladores, capturar os dados simulados e imprimir os resultados da simulação.

As correntes de processos podem indicar a fração de fibras e itens específicos, como íons metálicos, viscosidade, alvura e número kappa.

O CADSIM Plus pode utilizar a função COM (modelo de objeto comum, ou, *common object model*) para criar comunicação entre o CADSIM Plus e outro aplicativo do Windows, como Microsoft Excel ou Visual Basic, por exemplo. Uma vez estabelecida a comunicação entre os dois programas, o aplicativo do Windows pode ser utilizado para enviar ou receber dados do CADSIM Plus, essa função provê a habilidade de controlar o modo de simulação a partir do outro programa.

Outro protocolo de comunicação é o DDE (*Dynamic Data Change*), que cria ligações entre outros programas do Windows, que sejam executados no computador e o CADSIM Plus pode agir tanto como servidor como cliente. A Figura 15 mostra um exemplo de aplicação do protocolo DDE, quando o software atua como cliente. O simulador também pode se conectar

com sistemas de controle distribuídos (DCS) através do protocolo OPC (OLE para controle de processos), no caso da indústria Klabin Papéis Monte Alegre, seria possível a comunicação com o software PI.

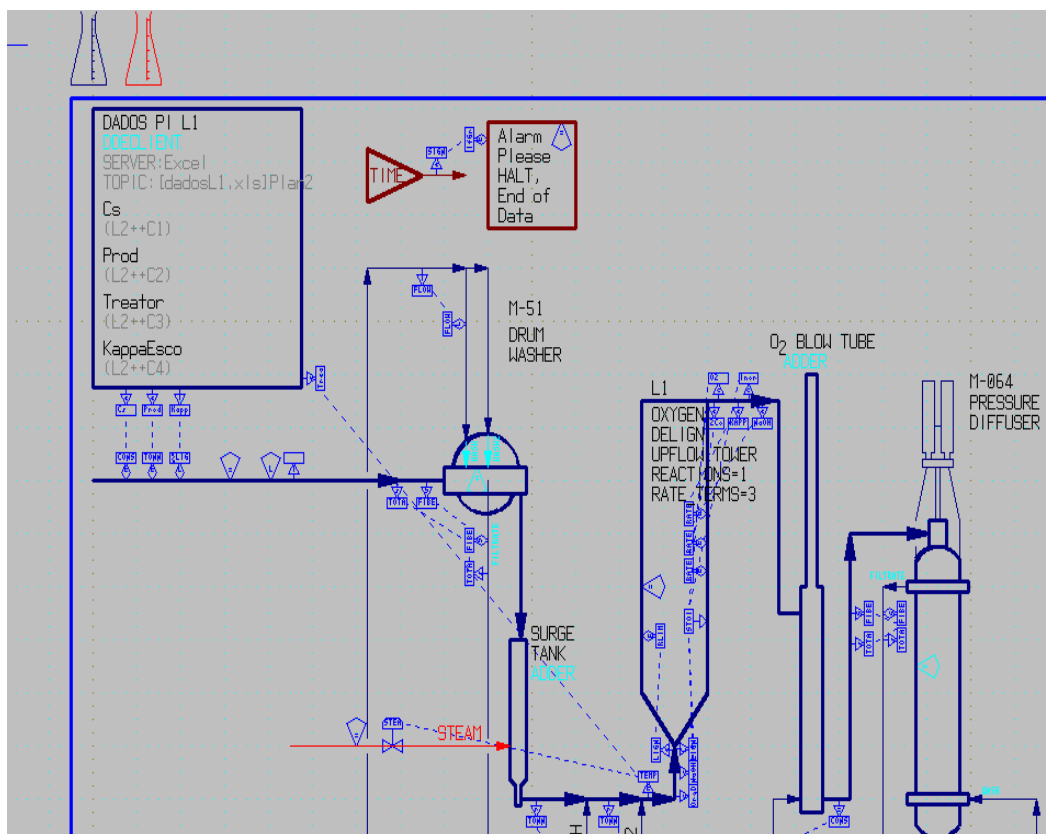


FIGURA 15 - INDICAÇÃO DO PROTOCOLO DDE DO SOFTWARE CADSIM PLUS COMO CLIENTE

Esse simulador possui módulos que representam o processo, como no caso das correntes e de unidades de equipamentos, que realizam cálculos específicos no modelo de simulação. Cada módulo é uma representação matemática de algum tipo de equipamento encontrado no processo industrial. O CADSIM Plus possui uma biblioteca padrão, que inclui módulos de processo, controle, integração, matemática e lógica. O software possui também bibliotecas opcionais, como biblioteca de fibras, utilidades, hidrocarbonetos, reconciliação de dados e biblioteca para conexão entre o simulador e controladores de processo.

A biblioteca de fibras é composta por módulos de refinadores de cavaco, módulo para cálculo de troca iônica, filtros pressurizados, refinadores de polpa e rejeitos, depuradores, filtros de espessamento de polpa, módulo para converter a porcentagem de fibras em sólidos orgânicos dissolvidos, módulo que simula a conversão do cavaco em polpa através do

processo mecânico, lavadores e módulo para simular a zona de lavagem de equipamentos, como no caso dos digestores.

Módulo para simulação da lavagem da polpa

O módulo que simula a lavagem da polpa utiliza uma correlação entre a razão de deslocamento (DR) e o fator de diluição (DF). A correlação é particularizada para cada tipo de lavador, assim até os mais modernos equipamentos podem ser modelados e particularizados para que estejam compatíveis com o desempenho do processo. A Figura 16 mostra uma seqüência de três lavadores em série simulados no CADSIM Plus, com as especificações do módulo de lavagem.

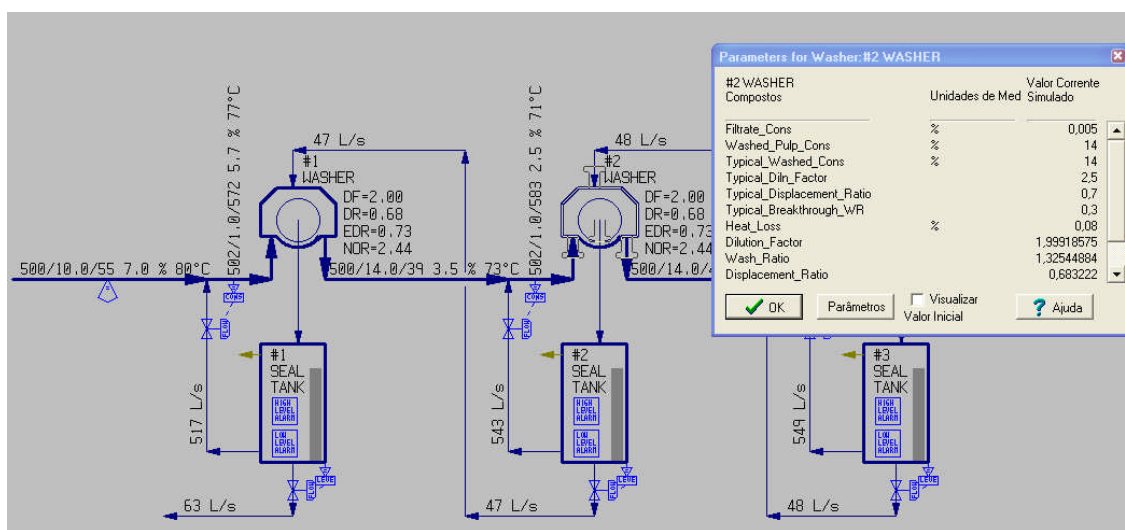


FIGURA 16 – EXEMPLO DE LAVAGEM DO SOFTWARE CADSIM PLUS

Para simular o desempenho do lavador sobre uma ampla faixa de fluxos de lavagem e de produção, uma eficiência de lavagem constante não é adequada. Assim, é necessário ajustar curvas típicas de desempenho de lavagem não-lineares que caracteriza-se utilizando diferentes curvas de eficiência para cada lavador. Curvas típicas para uma variedade de lavadores podem ser encontradas na biblioteca do CADSIM Plus.

Uma curva de desempenho típica para filtros de lavagem rotativos à vácuo, lavadores utilizados nas linhas de deslignificação modeladas, está ilustrada pela Figura 17, que mostra a razão de deslocamento em função do fator de diluição.

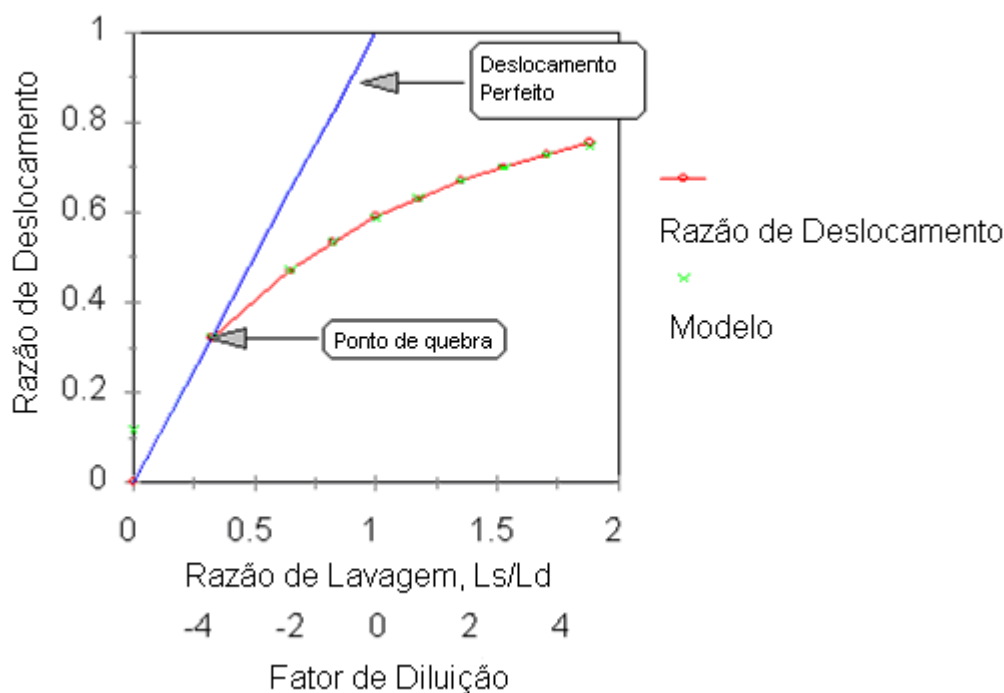


FIGURA 17 – CURVA DE DESEMPENHO PARA LAVADORES À VÁCUO

Em fatores de diluição muito baixos, antes de qualquer ponto de quebra da água de lavagem, existirá a lavagem por deslocamento. A razão de deslocamento para esse segmento é igual à razão de lavagem (WR). Nesse mesmo ponto, a água de lavagem irá atravessar a manta e a razão de deslocamento se separará do deslocamento ideal. O lavador é modelado pelos dois pontos de coordenação que descrevem a curva: ponto de medida da eficiência da lavagem e ponto de quebra. O ponto de quebra é uma referência para o eixo da razão de lavagem, como $DR = WR$, na linha de deslocamento perfeito.

A redução de sólidos dissolvidos pelo equipamento de lavagem é definida como razão de deslocamento, que é uma medida de quão próximo o lavador está de atingir a mesma concentração de sólidos dissolvidos do chuveiro (S_s), assumindo-se fluxo laminar perfeito de licor através da polpa (CARDOSO, 2006). A razão de deslocamento é obtida pela diferença entre a concentração de sólidos dissolvidos da alimentação (S_F) e a concentração de sólidos dissolvidos da descarga (S_D), sobre uma lavagem ideal, que poderia ser atingida com a lavagem infinita.

$$DR = \frac{S_F - S_D}{S_F - S_S} \quad (47)$$

O fator de diluição representa a quantidade de líquidos adicionada ao sistema, é definido como a quantidade de licor aplicado pelos chuveiros, sobre a manta de polpa sobre a quantidade de licor que é descarregada com a manta saindo do lavador (CARDOSO, 2006).

$$DF = L_S - L_D \quad (48)$$

onde L_S é a unidade de peso de licor aplicado pelos chuveiros (kg) por unidade de peso da polpa absolutamente seca (kg), L_D é a unidade de peso de licor descarregado com a manta por unidade de peso da polpa absolutamente seca.

Outros lavadores utilizados no processo que foram simulados pelo software são o difusor lavador pressurizado e a prensa lavadora. As especificações requeridas pelo software para os lavadores são apenas os fluxos mássicos. Pode-se especificar, também, a consistência do filtrado, consistência da polpa limpa, consistência do licor de lavagem, razão de deslocamento típica, fator de diluição típico e ponto de quebra típico. As variáveis calculadas são: o fator de diluição, razão de lavagem e razão de deslocamento.

Módulo para simulação de reatores

O módulo para simulação de reatores realiza o cálculo de reações químicas através do balanço de massa das correntes. O fluxo da corrente de saída é calculado baseado nos coeficientes reacionais introduzidos pelo usuário. O fluxo de saída de cada componente é calculado pela adição, ou subtração, de uma quantidade do componente produzido, ou consumido, pela reação com o fluxo de entrada. Qualquer componente que não participe da reação segue apenas com o fluxo. Se a temperatura for uma variável presente na simulação, o reator determinará a temperatura de saída, assim como os fluxos de água e vapor necessários, se esses componentes estiverem presentes na simulação. Uma vez que os balanços de massa reacionais forem realizados, considera-se uma mistura perfeita dentro do volume do vaso reacional. A Figura 18 ilustra um reator de deslignificação, com especificação dos parâmetros cinéticos no simulador CADSIM Plus.

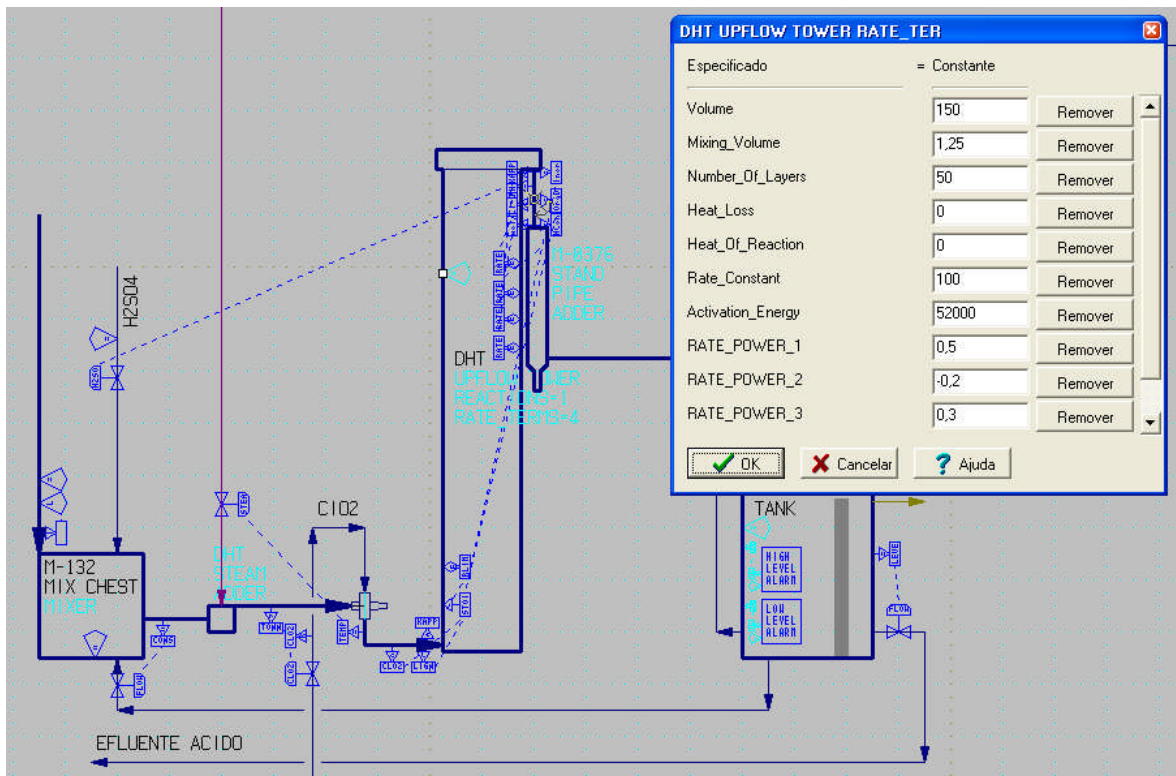


FIGURA 18 - EXEMPLO DE REATOR NO SOFTWARE CADSIM PLUS

Algumas opções para a simulação desse módulo são o cálculo da taxa de reação dinâmica e a possibilidade de ocorrerem diversas reações no mesmo reator. Essas funções são ativadas pelo uso de certas palavras chave. A taxa de reação é calculada através da seguinte expressão:

$$\frac{\Delta R}{\Delta t} = \text{RATE_TERM}_1^{\text{RATE_POWER}_1} \times \dots \times \text{RATE_TERM}_i^{\text{RATE_POWER}_i} \times k \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (49)$$

onde ΔR é a fração do reagente limitante, Δt é a fração de tempo em segundos, RATE_TERM é a concentração ou pressão parcial de algum componente presente no reator, que é então elevado à potência de reação, RATE_POWER . Essas variáveis devem ser especificadas na corrente de saída do reator, k é a constante da taxa de reação em frações/s, E_a é a energia de ativação para a equação de Arrhenius em kJ/kmol, R é a constante universal dos gases, 8,314 kJ/kgmolK e T é a temperatura em Kelvin. Mesmo que a unidade de temperatura da simulação não esteja em Kelvin, o simulador realiza a conversão de unidades automaticamente.

Outros tipos de reatores podem ser calculados, como o reator de equilíbrio, ou reator de *Gibbs*, que calcula os fluxos de saída baseado na minimização da energia livre de *Gibbs* dos componentes. Realizam-se cálculos de equilíbrio de fases para relacionar a composição das fases.

O software também modela reatores do tipo tubulares, nos quais simula o atraso de transporte seguido por uma zona de mistura. O reator tubular armazena os fluxos de entrada e as concentrações em camadas que possuem volumes iguais, seguida por uma camada de mistura. Cada camada mantém a composição constante, a não ser que se especifiquem reações, conforme o fluxo material atravessa o tubo. A mistura ocorre em apenas dois locais do reator: na entrada, onde ocorre a mistura da alimentação até que a primeira camada seja formada, e na saída, ou seja, na última camada do reator.

Para simular, tanto os reatores da deslignificação com oxigênio como do branqueamento ECF, utilizou-se o tipo de reator tubular, por ser o que representa melhor a realidade da fábrica. Em todos os reatores, o fluxo de polpa é ascendente, isso também foi especificado no modelo.

Módulo para simulação de tanques

Para simular os diversos tanques utilizados no processo, utilizou-se o módulo que calcula tais equipamentos. O software modela o tanque para representar um comportamento de mistura perfeita. As concentrações da corrente de saída são as mesmas concentrações dentro do tanque através da mistura perfeita entre os componentes.

O acúmulo de cada componente é representado pela diferença da fração desse componente nas correntes de entrada e saída do tanque.

$$\frac{dM}{dt} = M_{IN} - M_{OUT} \quad (50)$$

onde M representa a vazão mássica de um componente especificado no simulador, dM/dt é o acúmulo do componente, M_{IN} é a vazão mássica de entrada e M_{OUT} é a vazão mássica de saída.

Módulo para simulação de controladores

Os controladores utilizados no processo são típicos controladores PID. Para que o controle atue como um PI, basta colocar a constante derivativa igual a zero. O controlador PID irá alterar a variável controlada até que a variável medida atinja o *setpoint*. Necessita-se especificar o valor do *setpoint* e identificar a variável medida.

No modo de simulação, ao clicar no ícone do controlador, o CADSIM Plus abre uma caixa de diálogo que contém as informações atuais e as especificações do controlador, como *setpoint*, valor atual da variável medida, modo manual ou automático e uma lista dos parâmetros de ajuste do controlador, conforme está ilustrado na Figura 19.

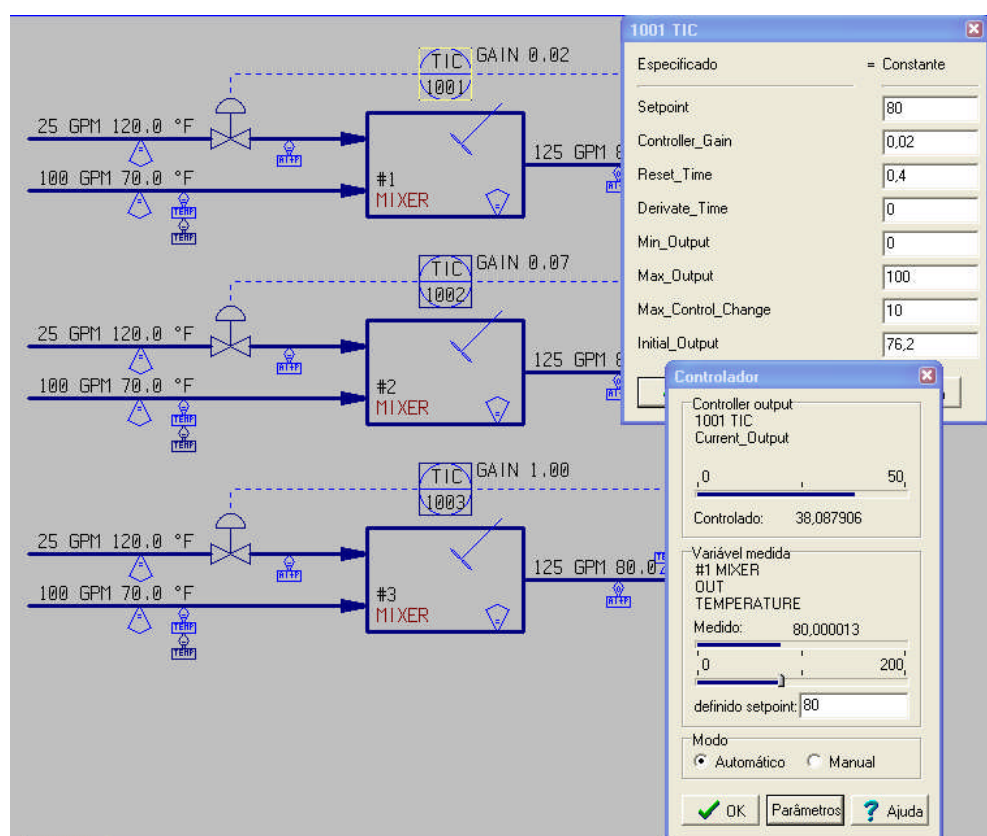


FIGURA 19 - EXEMPLO DE CONTROLADOR NO SOFTWARE CADSIM PLUS

Ao utilizar o controlador, o software ajusta automaticamente os parâmetros de ganho proporcional, constante integral e diferencial. Contudo, se a simulação apresentar comportamento oscilatório ou demorar muito tempo para atingir o estado estacionário, é

possível alterar os parâmetros dos controladores a fim de eliminar tais distúrbios. Em geral, a ação de um controlador PID, ou seja, a saída do controlador é dada por:

$$Saída(t) = K \cdot (e + \frac{1}{\tau_I} \cdot \int e \cdot dt + \tau_D \cdot \frac{de}{dt}) \quad (51)$$

onde K é o ganho do controlador, dado por K_C/SR , K_C é o ganho proporcional, SR é a razão do sinal, dada pela variação na variável medida sobre a variação na variável controlada, τ_I é a constante integral em minutos, τ_D é a constante derivativa, e é o erro em relação ao setpoint e t é o tempo em minutos.

O ajuste dos controladores de nível, por exemplo, pode ser realizado através de uma planilha que acompanha o simulador CADSIM Plus. Introduzindo-se os dados de volume máximo do tanque, valor típico e máximo da vazão mássica de saída (variável controlada) e valor máximo do nível do tanque (variável medida), a planilha calcula o tempo para encher o tanque, o ganho do processo, a razão do sinal, o ganho proporcional e a constante integral. Para realizar tal ajuste, a planilha utiliza o método de *lâmbda*, que ajusta os parâmetros do controlador para processos integrais, que é o caso de controle de nível dos tanques.

METODOLOGIA DE DESENVOLVIMENTO DO MODELO NO SIMULADOR CADSIM PLUS

Para o desenvolvimento do modelo do processo de deslignificação e do processo de branqueamento ECF, primeiramente foram criados os fluxogramas representativos do processo no simulador CADSIM Plus. Inicialmente adicionaram-se as linhas de processo e os equipamentos, em seguida, adicionaram-se os controladores, de maneira os quais estão dispostos na unidade fabril. Na especificação das linhas processuais, consideraram-se dois padrões, o primeiro se caracteriza pela presença de água, químicos, sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos orgânicos dissolvidos, fibra e lignina, já o segundo caracteriza a linha de vapor utilizada no processo.

A seguir serão discutidas as metodologias empregadas para o desenvolvimento do processo de deslignificação e de branqueamento ECF, respectivamente.

Metodologia de desenvolvimento do modelo do processo de deslignificação com oxigênio

Conforme descrito no item 2.2, que relata a descrição do processo, a polpa destinada à linha de deslignificação com oxigênio passa primeiramente pelo filtro a tambor, segue para o reator de deslignificação e, em seguida pela lavagem desse estágio, composta pelo difusor lavador pressurizado em série com outro filtro a tambor. Tais equipamentos foram representados no fluxograma do simulador CADSIM Plus, juntamente com os tanques de filtrado e de polpa existentes no processo, conforme ilustrado pela Figura 20.

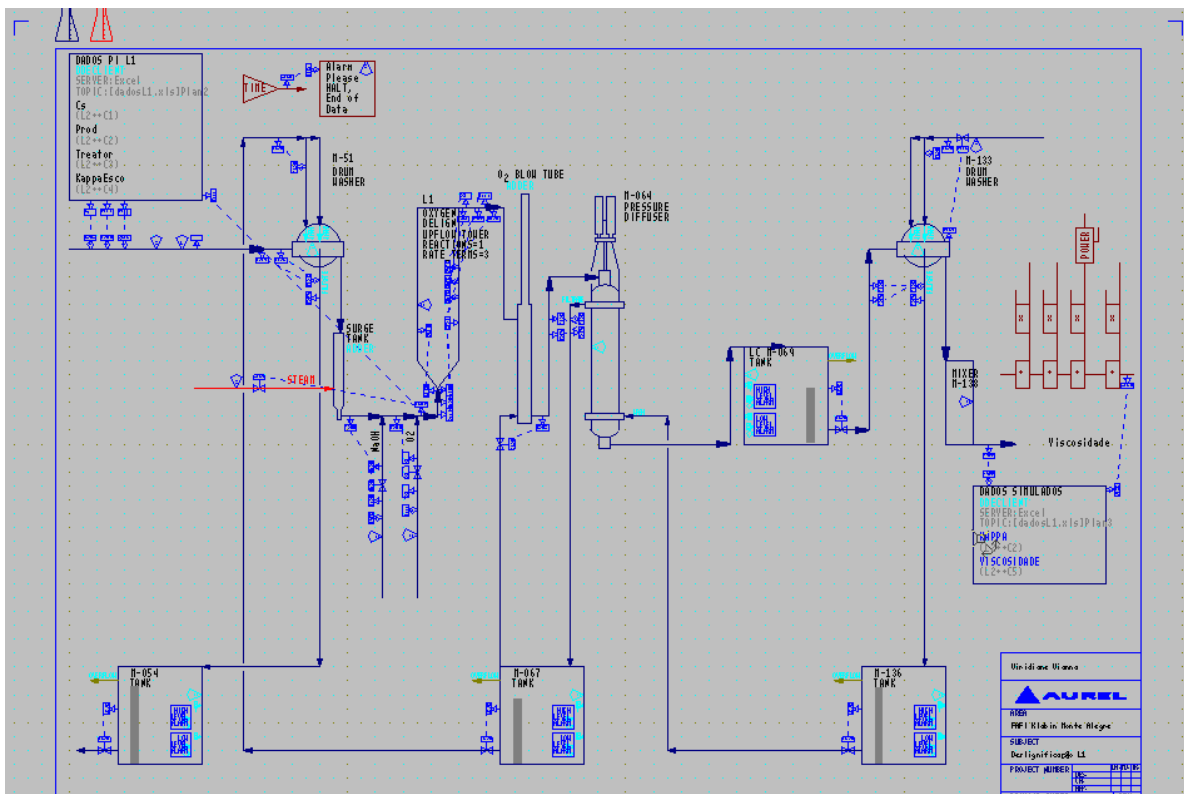


FIGURA 20 – FLUXOGRAMA DE UMA LINHA DE DESLIGNIFICAÇÃO NO SOFTWARE CADSIM PLUS

Para especificar o número kappa da polpa, foi necessária a criação de uma variável derivada, conforme a equação (CADSIM Plus, 2008):

$$Kappa = \% lignina * 6,67 \quad (52)$$

onde %lignina é a percentagem de lignina presente na polpa, dada pela razão entre a quantidade de lignina em relação à quantidade total de fibras presentes na polpa.

Na corrente de entrada do processo foram especificadas: a consistência, a tonelagem de polpa processada e a temperatura. Em relação à quantidade dos sólidos inorgânicos dissolvidos, sólidos orgânicos dissolvidos e lignina, especificou-se uma relação percentual à quantidade total de fibras de 0,1 %, 0,12 % e 2,7 %, respectivamente (CADSIM Plus, 2008).

Na biblioteca do simulador, há uma pasta para lavadores, na qual existem diversos tipos de lavadores industriais de polpa. No caso do filtro lavador a vácuo, o programa pediu a especificação da quantidade de fibras do filtrado, assim escolheu-se uma relação entre a quantidade de fibras presente no filtrado e a quantidade de fibras da polpa de alimentação, dada pela Equação 53 (CADSIM Plus, 2008).

$$\text{FibrasFiltrado} = \text{FibrasTotaisFiltrado} \cdot \frac{\text{FibrasAlimentação}}{\text{FibrasTotaisAlimentação}} \quad (53)$$

onde FibrasFiltrado é a vazão mássica de fibras no filtrado do filtro a tambor, FibrasTotaisFiltrado é a vazão mássica total das fibras no filtrado, FibrasAlimentação é a vazão mássica das fibras da polpa de alimentação e FibrasTotaisAlimentação é a vazão mássica total das fibras da polpa de alimentação.

As demais variáveis características do filtro a tambor, como consistência do filtrado, consistência da polpa lavada, fator de diluição, razão de deslocamento, dentre outras, já vêm pré-definidas com valores típicos para esse equipamento, contudo é possível alterá-las para adequar o modelo à planta industrial em análise.

Para representar o reator da deslignificação com oxigênio, especificou-se a lignina como reagente limitante. A reação que caracteriza o consumo de álcali e de oxigênio pela lignina foi representada por uma reação global, que tem como produtos sólidos orgânicos dissolvidos e sólidos inorgânicos dissolvidos. Como o objetivo do trabalho é representar o processo industrial através de modelos cinéticos, não justifica representar no modelo matemático as diversas reações, com os diversos intermediários, que ocorrem durante a deslignificação. Essa aproximação prática evita que o modelo se torne muito complexo e o simulador muito lento. A reação global é dada por:



onde a, b, c, d e e são os coeficientes estequiométricos dos componentes lignina, álcali, oxigênio, sólidos inorgânicos dissolvidos e sólidos orgânicos dissolvidos, respectivamente.

Os coeficientes estequiométricos foram simulados para que fossem valores representativos dos coeficientes estequiométricos da reação de deslignificação da indústria Klabin Papéis Monte Alegre.

Para a equação da taxa cinética, primeiramente adotou-se o modelo proposto por Violette (2003), com os parâmetros ajustados ao processo em questão. Em seguida, utilizou-se o modelo otimizado proposto por Agarwal *et al* (1999). Ao implementar o modelo proposto por Agarwal *et al* (1999), a pressão parcial do oxigênio foi representada pela concentração, através da criação de uma variável derivada no software.

Na simulação foram criados protocolos de comunicação DDE para criar ligações entre o CADSIM Plus e o Microsoft Excel. O CADSIM Plus atua tanto como cliente quanto como servidor.

No caso em que o CADSIM Plus atua como cliente, o simulador importa dados que são utilizados como valores para a corrente de entrada da simulação, ou seja, a corrente de polpa que entra no filtro a tambor antes do reator. Esses dados são os dados de processo adquiridos do software PI através de planilhas do Microsoft Excel, no caso utilizaram-se: consistência da linha de polpa de entrada do processo, produção calculada, temperatura de operação do reator e número kappa da polpa de entrada do processo.

Quando o CADSIM Plus atua como servidor, ele exporta os dados de número kappa calculados após o reator para planilhas do Microsoft Excel. Assim, nas planilhas calcula-se o erro relativo entre os valores simulados e os valores reais do processo, assim como se realizam testes de inspeção visual para avaliação da simulação.

Em relação aos controladores utilizados na simulação, adotou-se um controlador para a vazão de vapor aplicada no processo em relação à temperatura de entrada do reator, com o *set-point* da temperatura igual ao valor de temperatura importado pelo protocolo DDE, dos dados reais do processo. Nos tanques utilizaram-se controladores de nível, com o *set-point* fixo dado pelos controladores utilizados no processo industrial. Na linha de polpa de entrada do difusor lavador pressurizado utilizou-se um controlador de consistência através da adição de licor de lavagem do próprio difusor. Por fim, no último filtro a tambor, após o difusor lavador pressurizado, utilizou-se um controlador para a vazão de filtrado de lavagem em relação ao fator de diluição do filtro, dado também obtido do processo industrial.

As vazões de oxigênio e de álcali são dadas por um controlador que calcula a razão entre a quantidade mássica do químico em questão e a quantidade de polpa, essa razão é conhecida também como o específico aplicado.

Na outra linha de deslignificação com oxigênio alterou-se apenas os módulos de lavagem da polpa após o reator, pois como descrito no item 2.2 sobre a descrição do processo, essa linha possui duas prensas de lavagem pós-oxigênio, conforme ilustrado pela Figura 21. A quantidade de fibras dos filtrados das prensas também foi especificada pela relação dada pela Equação 53. Também foram adicionados controladores de consistência nas linhas de polpa que saem das prensas lavadoras, pela adição de filtrados dos estágios posteriores a cada lavagem. Na segunda prensa lavadora, utilizou-se um controlador para a vazão de filtrado de lavagem em relação ao fator de diluição, dado obtido do processo industrial.

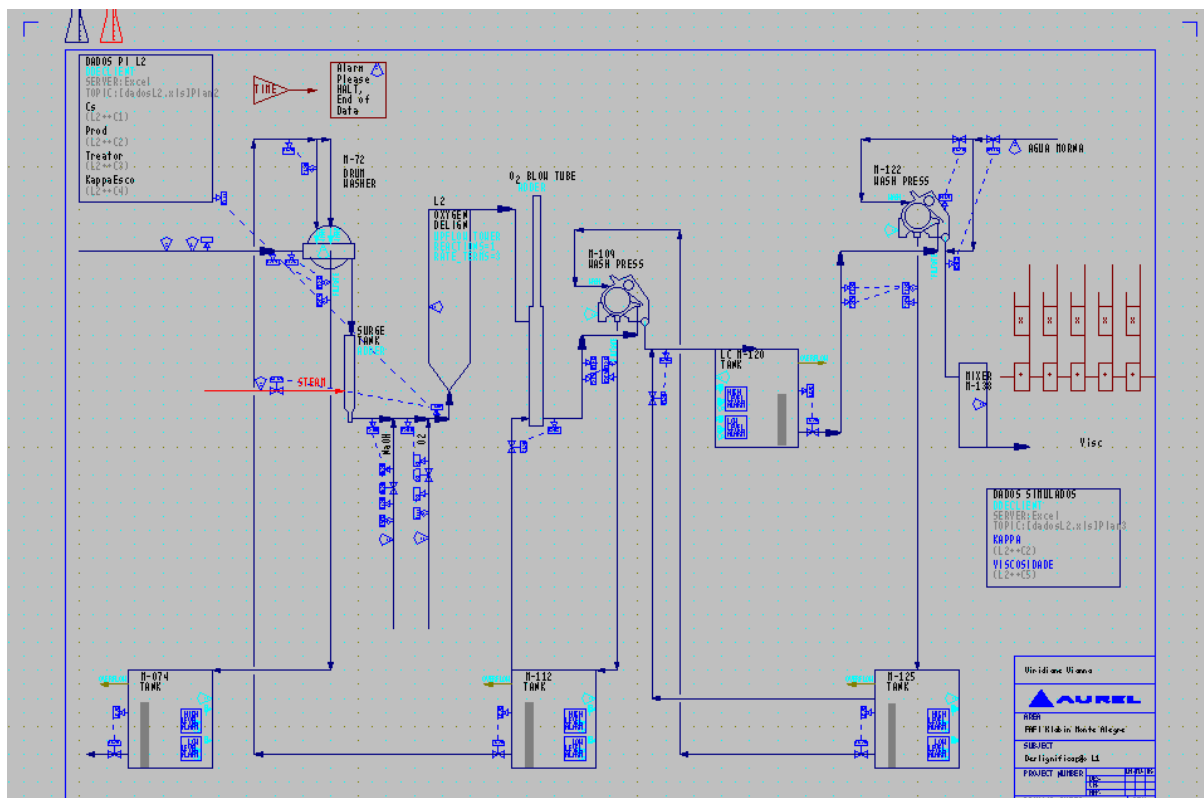


FIGURA 21 – FLUXOGRAMA DE OUTRA LINHA DE DESLIGNIFICAÇÃO NO SOFTWARE CADSIM PLUS

Metodologia de desenvolvimento do modelo do processo de branqueamento ECF

Conforme descrito pelo item 2.2, a linha de branqueamento ECF é composta pelos reatores D_{HT}, OP e D₁, que possuem prensas lavadoras entre os estágios de reação, conforme ilustrado pela Figura 22. A quantidade de fibras dos filtrados das prensas lavadoras também foi especificada pela relação dada pela Equação 53.

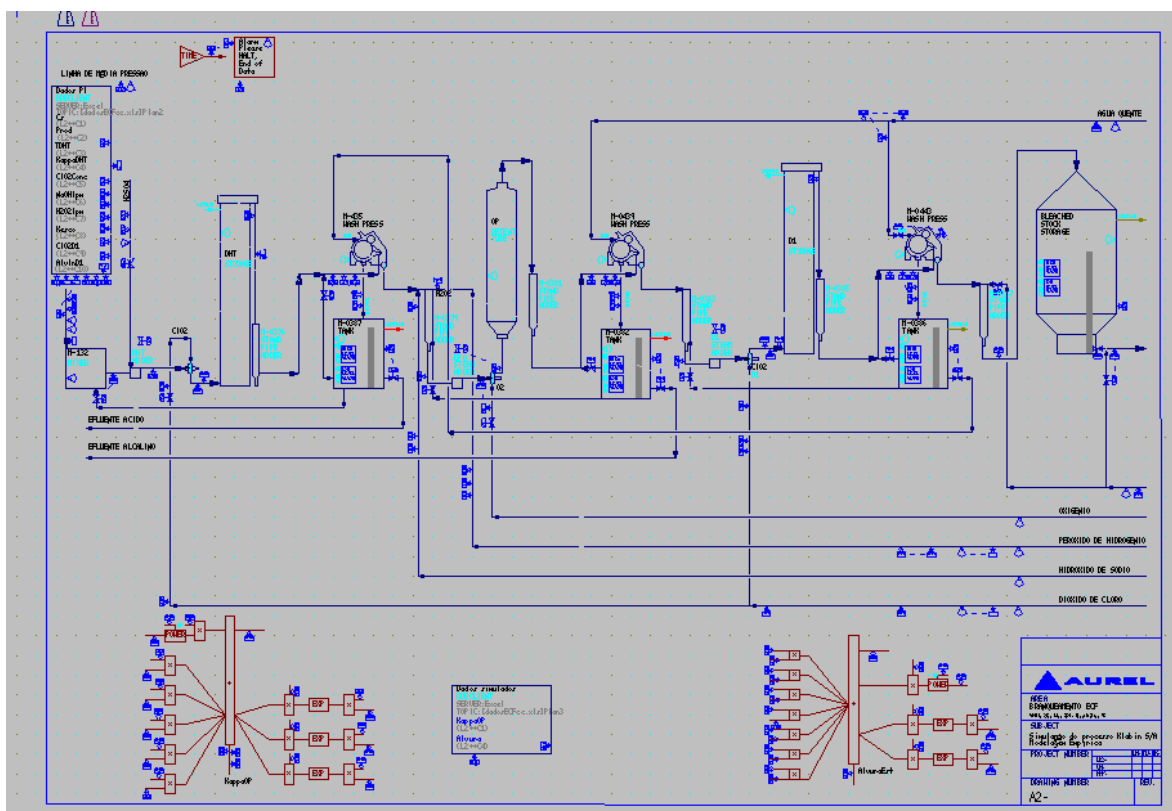


FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DA LINHA ECF NO SOFTWARE CADSIM PLUS

Antes de cada reator existe um misturador de produtos químicos. No caso dos reatores D_{HT} e D₁ ocorre a mistura da polpa com dióxido de cloro, já no reator OP, a polpa é misturada com álcali, peróxido de hidrogênio e oxigênio. Os módulos para simulação de misturadores consideram que ocorre mistura perfeita dentro do volume do misturador.

Nessa simulação também foi necessária a criação de uma variável derivada para representar o número kappa, conforme a relação dada pela Equação 52.

Como nessa etapa do processo os modelos obtidos são modelos empíricos, criaram-se módulos matemáticos que representam a função obtida pelos métodos de otimização,

descritos no item 3.4. Foram criados dois módulos, um para representar os reatores D_{HT} e OP e outro para representar o reator D_1 . O sinal de saída do primeiro módulo representa o número kappa de saída do reator OP, e o sinal de saída do segundo módulo representa a alvura da polpa branqueada.

Também foram criados protocolos de comunicação DDE para criar ligações entre o CADSIM Plus e o Microsoft Excel. Os dados importados pelo CADSIM Plus foram: consistência da polpa de entrada, produção calculada, temperatura de operação do reator D_{HT} , números kappa de saída do digestor Esco e de entrada do reator D_{HT} , concentração da solução de dióxido de cloro, vazões volumétricas de dióxido de cloro, álcali e peróxido de hidrogênio e alvura de entrada do reator D_1 . Os dados exportados pelo CADSIM Plus são: o número kappa após o reator OP e a alvura da polpa branqueada. Assim, também se calcula o erro relativo entre os valores simulados e os valores reais do processo, assim como se realizam testes de inspeção visual para avaliação da simulação.

Utilizaram-se controladores de nível nos tanques de filtrado, controladores de consistência nas linhas de polpa de entrada dos reatores, controlador para a vazão de filtrado de lavagem em relação ao fator de diluição na prensa lavadora após o reator D_1 , e um controlador para a vazão de vapor aplicada no processo em relação à temperatura de entrada do reator D_{HT} , com o *set-point* da temperatura igual ao valor importado pelo protocolo DDE.

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

Apresenta-se nesse capítulo os resultados obtidos com os modelos propostos para a deslignificação com oxigênio e para o branqueamento ECF. Primeiro analisa-se os resultados da modelagem da deslignificação com oxigênio com os modelos propostos por Violette (2003) e por Agarwal *et al* (1999), com a comparação dos resultados de ambos os modelos entre os métodos de otimização utilizados. Para o branqueamento ECF, primeiro reporta-se os resultados obtidos para os modelos empíricos com parâmetros lineares e, em seguida, com os parâmetros não-lineares. Também compara-se os resultados entre os métodos de otimização escolhidos.

Utilizou-se o critério da minimização de resíduos quadrados para a escolha do melhor modelo ajustado, dado pela avaliação da Equação 46. Além do teste de inspeção visual e do número de iterações dado por cada rotina de otimização. Um baixo valor da soma dos resíduos quadrados implica que não existe necessidade de utilizar um modelo mais elaborado para representar o sistema. Testes de inspeção visual são realizados para obter informações sobre a variação da acurácia do modelo, consistindo em uma simples avaliação gráfica entre os dados reais e simulados.

Os critérios de parada adotados nas rotinas de otimização do programa Matlab foram: o erro em relação à variável calculada igual a 10^{-3} , ou o número máximo de iterações igual a 750, sendo utilizado o critério que ocorresse primeiro.

Em todos os casos, o tamanho do conjunto de teste adotado foi de 33 % do conjunto original para validação dos modelos.

Por fim, mostra-se os resultados obtidos pela implementação dos modelos no simulador CADSIM Plus e, reporta-se as análises qualitativas realizadas para aferir a qualidade de previsão desse software.

MODELAGEM DA DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO

Os modelos utilizados nesse estudo apresentam abordagens teóricas distintas, com diferença nas variáveis utilizadas e nos valores dos parâmetros ajustados. Assim, os resultados

podem divergir apesar de serem modelos desenvolvidos para a mesma reação. As Equações 54 e 55 representam o modelo generalizado proposto por Violette (2003) e por Agarwal *et al* (1999), respectivamente. A Equação 56 representa o modelo para ajuste da constante cinética.

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^a \cdot [NaOH]^b \quad (54)$$

Onde a e b são os expoentes relativos ao número kappa e ao consumo de álcali, respectivamente.

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^a \cdot [OH^-]^b \cdot P_{O_2}^c \quad (55)$$

Onde a , b e c são os expoentes relativos ao número kappa, ao consumo de álcali e à pressão parcial do oxigênio, respectivamente.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(\frac{-Ea}{R \cdot T}\right) \quad (56)$$

O ajuste para o consumo de álcali é dado pela Equação 45. Contudo, a estimativa do consumo de hidróxido de sódio deve ser confirmada por análise laboratorial uma vez que o valor final da concentração não é conhecido. Os perfis gerados, como estão ilustrados adiante, são condizentes com perfis clássicos de consumo de reagentes. Isso significa que, com os valores reais do consumo de álcali na saída do reator, um novo ajuste pode ser efetuado e a curva será, portanto, uma representação melhor do consumo de álcali durante a reação de designificação.

No presente trabalho foi realizado o ajuste de parâmetros utilizando diferentes métodos de programação não linear, através da técnica de otimização sem restrições. Foram ajustados parâmetros não lineares e lineares nos modelos, conforme se explicou nos itens 3.3 e 3.4. Para o cálculo dos coeficientes não-lineares utilizaram-se os métodos de otimização *Simplex*, *BFGS*, *DFP*, *Steepest Descent*, *Gauss Newton* e *Levenberg Marquardt* e, para os coeficientes lineares utilizou-se o método dos mínimos quadrados. Para otimizar uma função existem métodos diretos e indiretos de busca. Nesse trabalho utilizou-se os dois tipos de métodos para comparar os ajustes encontrados e poder analisar qual foi o melhor método de ajuste de parâmetros não-lineares.

Os parâmetros cinéticos ajustados através de rotinas de otimização foram: o fator de frequência de Arrhenius, a energia de ativação, os expoentes das concentrações das espécies químicas envolvidas nos modelos fenomenológicos e o parâmetro de ajuste da equação da taxa de consumo de álcali. Esse ajuste permite caracterizar o processo em estudo, pois o processo real apresenta desvios de idealidade, como por exemplo: gradiente de temperatura (o que afeta a constante cinética), problemas em relação à transferência de massa (retromistura), gradiente de velocidade, dentre outros.

Os modelos apresentaram valores de energia de ativação com ordem de grandeza diferentes, indicando que o processo possui resistência à transferência de massa, o que é ocasionado pela mistura ineficiente no processo.

Os valores ajustados dos expoentes das concentrações das espécies químicas envolvidas nos modelos fenomenológicos não indicam que o mecanismo reacional seja intrinsecamente distinto, representam apenas particularidades do processo industrial modelado.

Um assunto de grande discussão na literatura é o expoente em relação ao número kappa, pois seu valor é relativamente alto para caracterizar a ordem da reação. Os autores justificam que tal valor é resultado de diversas reações paralelas de primeira ordem, resistência à transferência de massa e da condensação da lignina. O presente trabalho não tem o objetivo de explicar o porquê de tal valor, contudo os resultados obtidos também foram da mesma ordem de grandeza dos apresentados na literatura.

4.1.1 Ajuste do Modelo 1

O primeiro modelo desenvolvido foi o modelo análogo ao de Violette (2003), por apresentar menos parâmetros e ser o mais simples de implementar. O Modelo 1 representa uma linha de deslignificação com oxigênio e seus parâmetros são dados pelas Equações 39 e 41. Juntamente com a cinética da reação de deslignificação com oxigênio, foi implementado o modelo linear para consumo de álcali, que depende exclusivamente da variação do número kappa, dado pela Equação 30.

A Tabela 2 mostra os valores para os parâmetros cinéticos ajustados do Modelo 1 de acordo com cada rotina de otimização. A estimativa inicial para o fator de frequência de Arrhenius (-11610), energia de ativação (-72500) e constante de proporcionalidade para o

consumo de álcali (6) foram obtidos através dos resultados de Rubini (2006). Em relação aos expoentes do número kappa (3,12) e da concentração de álcali (0,588), a estimativa inicial foi igual ao valor dado pelo modelo de Violette (2003).

TABELA 2: PARÂMETROS AJUSTADOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 1

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
k	-11609,99	-11610,00	-11610,00	-11609,99	-11609,99	-2,30
Ea	-72499,99	-72499,99	-72499,99	-72499,99	-72499,99	-96124,80
a	4,620	3,216	3,163	4,053	4,053	7,827
b	-0,029	0,635	0,667	0,241	0,241	1,629
α	6,086	6,003	6,000	6,065	6,065	12,829
Iterações	15	8	3	12	12	750

O método *Simplex* não conseguiu ajustar os parâmetros do modelo dentro do número máximo de iterações do programa. Assim esse método foi descartado do ajuste. Isso é característico de métodos diretos, que apesar de serem vantajosos por não requererem a derivada da função, a busca do resultado demanda um número muito maior de avaliações da função objetiva. A busca realmente funciona quando o número de avaliações tende a infinito. Esse método permite dar a idéia da dificuldade para atingir o mínimo e pode ajudar a escolher um valor inicial para tentar otimizar o problema com outros métodos.

Todos os métodos de otimização resultaram em valores de aproximadamente 6 para a constante de proporcionalidade entre o consumo de álcali e a variação do número kappa, mesmo resultado obtido por Rubini (2006). Assim, a Equação 57 mostra o modelo ajustado para consumo de álcali.

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = 6 \cdot \frac{dK}{dt} \quad (57)$$

A Tabela 3 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de treino e de teste da correlação para as rotinas de otimização utilizadas.

TABELA 3: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO 1

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt
Erro médio absoluto teste	1,292	1,316	1,320	1,294	1,294
Erro médio absoluto treino	1,208	1,277	1,277	1,228	1,228
Erro médio relativo teste (%)	13,59	13,86	13,82	13,59	13,59
Erro médio relativo treino (%)	12,87	13,55	13,46	13,04	13,04
VV	149,016	169,948	170,696	323,605	323,605

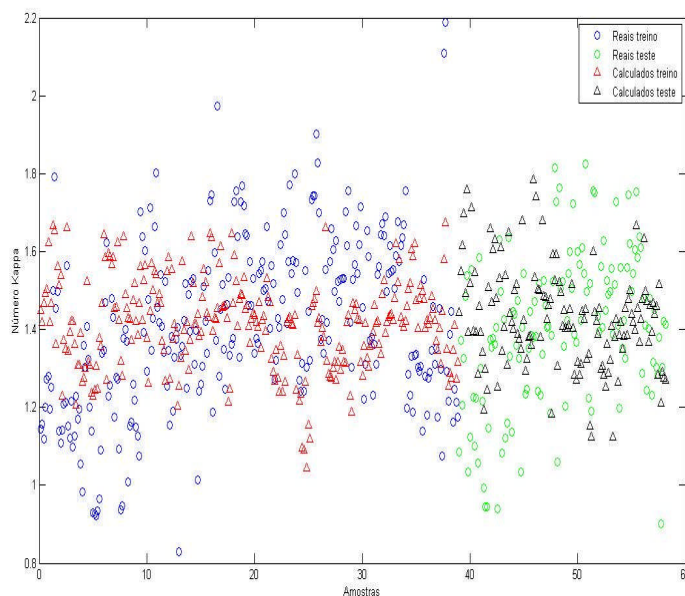
Como o conjunto de erros que apresentou menor valor foi dado pela rotina de otimização BFGS, os parâmetros ajustados por esse método serão os representativos do processo e os resultados reportados a seguir serão desse modelo. As Equações 58 e 59 mostram as equações cinéticas para o Modelo 1. O modelo da constante cinética é exatamente o mesmo obtida por Rubini (2006), enquanto os expoentes dos químicos presentes na equação da taxa modificaram. A diferença nos dados utilizados por Rubini (2006) e o atual trabalho deve-se à composição da matéria-prima utilizada no processo de deslignificação.

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{4,620} \cdot [NaOH]^{-0,029} \quad (58)$$

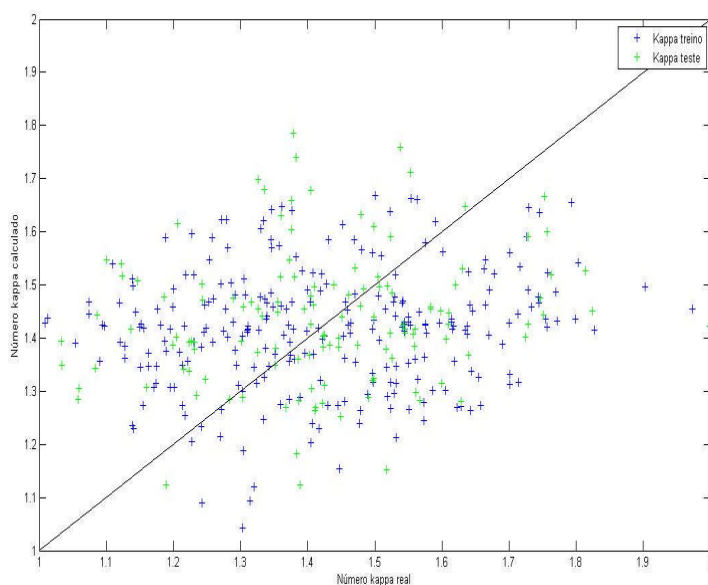
$$k = 11610 \cdot \exp\left(\frac{-72,5 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \quad (59)$$

As Figuras 23 (A) e (B) mostram uma comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os valores reais do processo industrial. Na primeira figura, os valores reais e estimados estão ilustrados de acordo com o número de amostras. A segunda figura mostra os valores calculados em função dos valores reais, quanto mais próximo da reta de 45° melhor a predição do modelo. Os valores apresentados nas figuras foram normalizados, através da divisão dos valores reais por uma constante qualquer, para garantir sigilo industrial.

Nota-se que os valores simulados acompanham a tendência dos valores reais do processo de deslignificação com oxigênio, mesmo não considerando a presença do oxigênio no mecanismo reacional. Apenas no caso de valores de número kappa muito altos o modelo não acompanhou o processo, contudo tais valores não são usuais de operação, pois são pontos esporádicos no processo. Percebe-se pela análise que existe excesso de oxigênio no processo em função do modelo de Violette (2003) descrever bem o conjunto de dados.



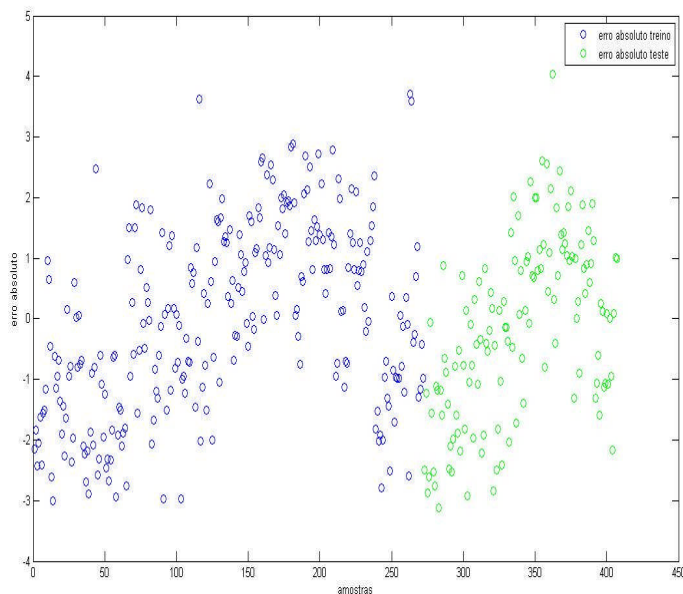
(A)



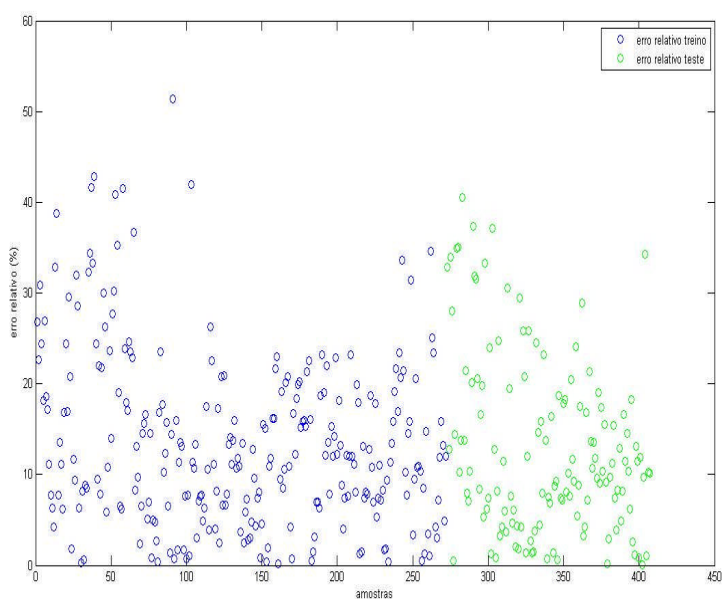
(B)

FIGURA 23 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 1

Os erros absolutos, dados pela diferença entre o valor real e o calculado pelo modelo, estão ilustrados na Figura 24 (A). Nota-se que a maioria dos pontos está no intervalo $\pm 2,5$ número kappa. Os erros relativos estão ilustrados pela Figura 24 (B), nota-se que a maioria dos valores se concentra em uma faixa até 20 %, sendo a maior percentagem característica de variações processuais. O modelo representa bem números kappa normalizados em uma faixa entre 1,3 e 1,7.



(A)

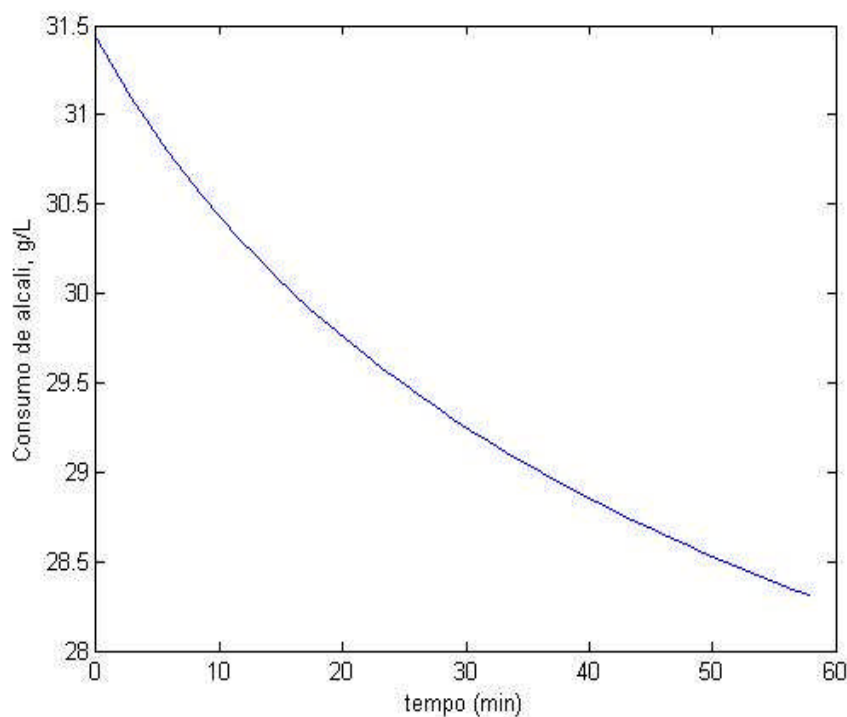


(B)

FIGURA 24 – (A) ERRO ABSOLUTO E (B) ERRO RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 1

Com o modelo fenomenológico pode-se analisar a evolução da reação ao longo do tempo, assim foram criados perfis que representam o consumo de álcali e o decaimento do número kappa dentro do reator ao longo do tempo de reação, representados pelas Figuras 25 (A) e (B) respectivamente. Dessa forma é possível avaliar a quantidade de álcali consumida na reação e a possibilidade da redução desse químico, tanto concentração como vazão, aplicado no processo. No experimento realizado por Violette (2003), o autor utilizou excesso de oxigênio, assim ele desconsiderou a influência desse químico na cinética da reação. Os valores apresentados em tais figuras também foram normalizados pela divisão dos valores reais por uma constante qualquer.

Os perfis permitem também que limites de qualidade sejam estabelecidos para a reação, ou seja, o intervalo de valores de concentração de hidróxido de sódio que permitam que o valor do número kappa de saída esteja dentro dos padrões estabelecidos para a produção (RUBINI, 2006).



(A)

FIGURA 25 (A) – PERFIL PARA O CONSUMO DE ÁLCALI AO LONGO DA REAÇÃO DE DESIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO PARA O MODELO 1

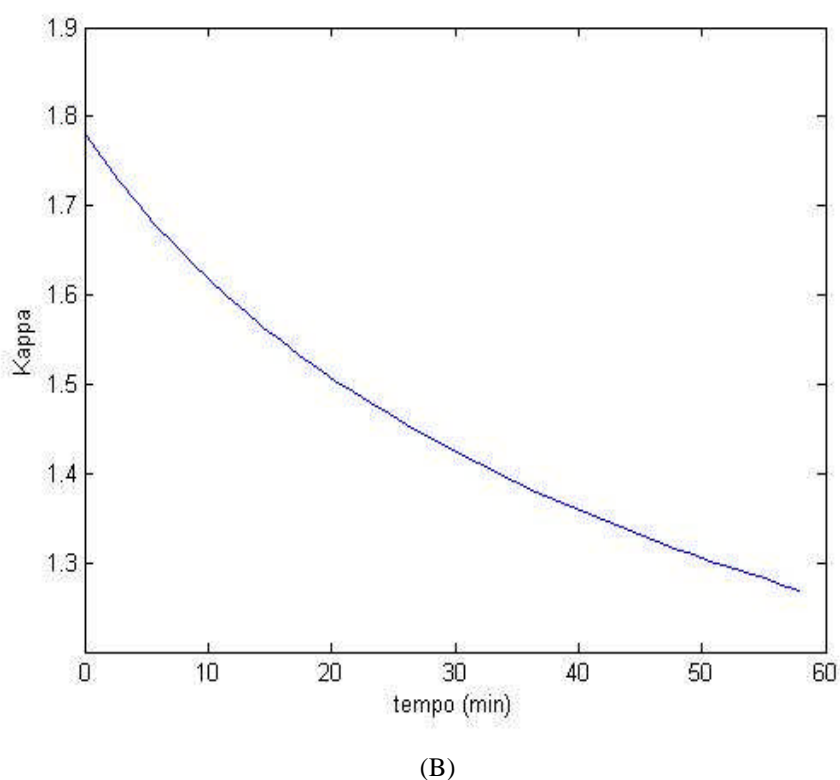


FIGURA 25 (B) – PERFIL DE DECAIMENTO DO NUMERO KAPPA AO LONGO DA REAÇÃO DE DESLIGNIFICAÇÃO COM OXIGÊNIO PARA O MODELO 1

O perfil apresentado na Figura 25 (A) mostra que o modelo de consumo de álcali condiz com o comportamento de consumo verificado por Violette (2003).

4.1.2 Ajuste do Modelo 2

O Modelo 2 representa outra linha industrial de deslignificação com oxigênio, também representado pelas Equações 54 e 56. Esse modelo também foi desenvolvido com base no modelo proposto por Violette (2003), juntamente com o modelo linear para consumo de álcali, dado pela Equação 45.

A Tabela 4 mostra os valores ajustados para os parâmetros cinéticos do Modelo 2 de acordo com cada rotina de otimização. As estimativas iniciais adotadas foram as mesmas utilizadas no Modelo 1.

TABELA 4: PARÂMETROS AJUSTADOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 2

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
K	-11610,00	-11610,00	-11610,00	-11610,00	-0,86
Ea	-72500,00	-72500,00	-72500,00	-72500,00	-39348,75
A	3,232	3,232	3,330	3,330	3,286
B	0,798	0,798	0,751	0,751	0,535
A	6,000	6,000	6,006	6,006	11,497
Iterações	3	3	55	55	750

Novamente, o método *Simplex* não ajustou os parâmetros dentro do número máximo de iterações do programa.

O método *Steepest Descent* também não foi capaz de gerar um resultado, pois para o conjunto de dados utilizados, a otimização gerou números não existentes ao tentar localizar os pontos estacionários na direção de busca, o que provavelmente é resultado da geração de uma matriz singular durante os cálculos.

O modelo para o consumo de álcali também pode ser dado pela Equação 57, pois todas as rotinas de otimização apresentaram o valor de aproximadamente 6 para o parâmetro de proporcionalidade do modelo.

A Tabela 5 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de treino e de teste da correlação para as rotinas de otimização utilizadas.

TABELA 5: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO 2

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt
Erro médio absoluto teste	1,257	1,257	1,244	1,244
Erro médio absoluto treino	1,282	1,282	1,270	1,270
Erro médio relativo teste (%)	13,08	13,08	12,956	12,956
Erro médio relativo treino (%)	13,70	13,70	13,591	13,591
VV	337,716	337,716	160,920	160,920

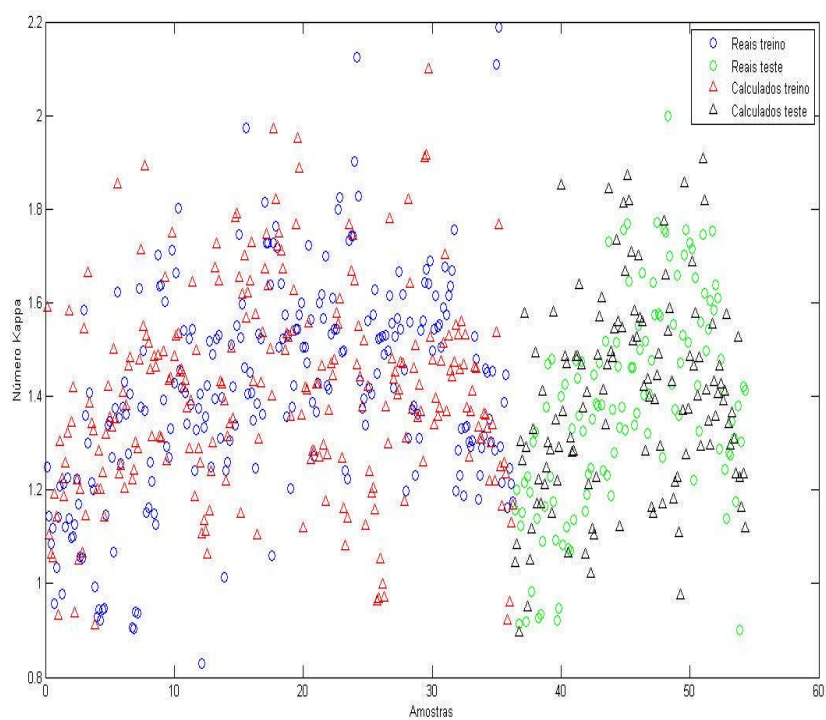
Os métodos BFGS e DFP apresentaram valores semelhantes, tanto para os parâmetros ajustados quanto para os erros médios calculados, com diferença apenas na quinta casa decimal após a vírgula.

Como o conjunto de erros que apresentou menor valor foi dado pelas rotinas de otimização *Gauss Newton* ou *Levenberg Marquardt*, os parâmetros ajustados por esses métodos serão os representativos do processo.

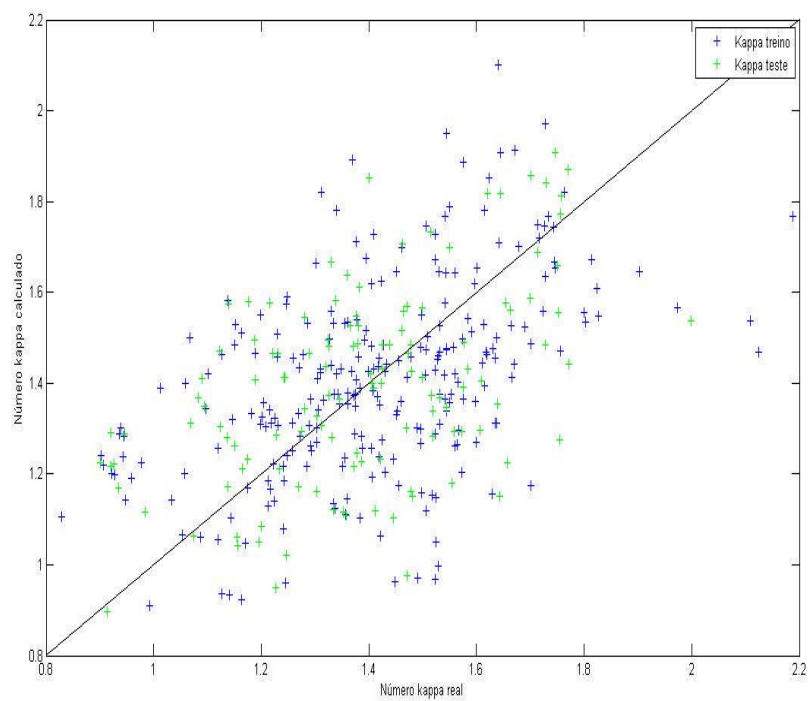
Adotou-se reportar os resultados dados pela rotina de *Gauss Newton*. A Equação 60 mostra a equação cinéticas para o decaimento do número kappa do Modelo 2. A constante cinética dessa reação também pode ser representada pela Equação 59, pois os valores para o fator de frequência de Arrhenius e para a energia de ativação otimizados foram os mesmos do Modelo 1.

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{3,330} \cdot [NaOH]^{0,751} \quad (60)$$

As Figuras 26 (A) e (B) mostram uma comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os valores reais da planta industrial, os valores apresentados em tais figuras foram divididos por uma constante qualquer. Nota-se que os valores simulados acompanham a tendência dos valores reais da planta de deslignificação com oxigênio, principalmente na faixa entre 1,2 e 1,6 números kappa normalizados, mesmo não considerando a presença do oxigênio no mecanismo reacional. Novamente percebe-se que existe excesso de oxigênio no processo industrial. Esse modelo é capaz de acompanhar as variações processuais, mesmo as incomuns, como mostra a Figura 26 (A). Isso significa que o modelo tem uma boa capacidade de representar o processo dentro da faixa de 1,2 a 1,6 números kappa.



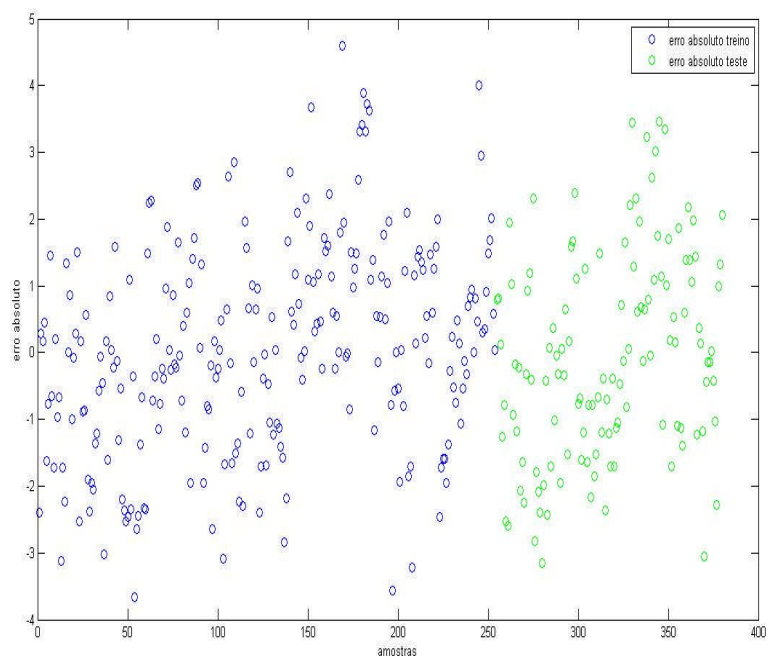
(A)



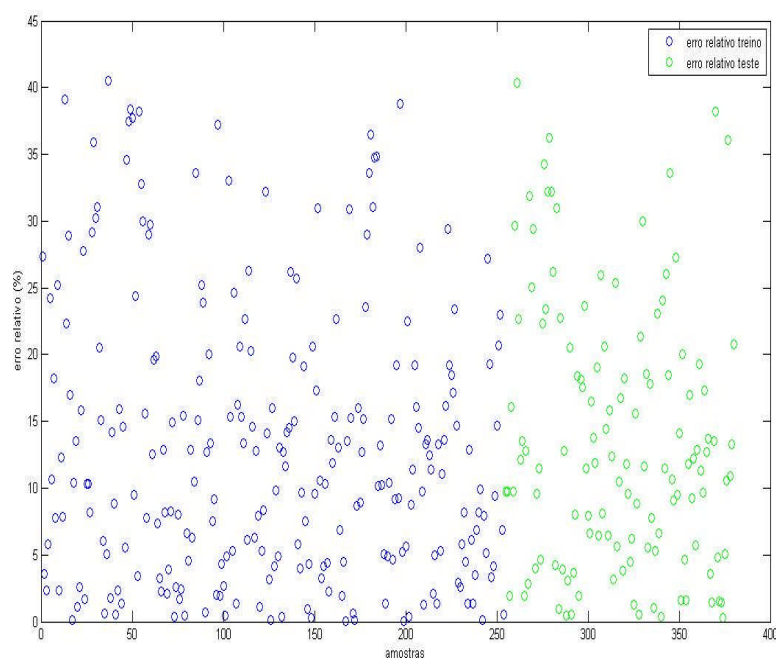
(B)

FIGURA 26 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 2

Os erros absolutos estão ilustrados na Figura 27 (A), percebe-se que a maioria dos pontos está no intervalo $\pm 2,5$ número kappa. Os erros relativos estão ilustrados pela Figura 27 (B), a maioria dos pontos está na faixa até 15 %, o que mostra a acurácia do modelo.



(A)



(B)

FIGURA 27 – (A) ERRO ABSOLUTO E (B) ERRO RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 2

Os perfis que representam o consumo de álcali e o decaimento do número kappa dentro do reator ao longo do tempo de reação foram semelhantes aos do Modelo 1, representados pelas Figuras 25 (A) e (B), respectivamente.

4.1.3 Ajuste do Modelo 3

O Modelo 3, análogo ao de Agarwal *et al* (1999), foi utilizado para representar uma linha de deslignificação com oxigênio. Nesse caso, adota-se essencialmente o mesmo procedimento para a obtenção do modelo. Foram utilizados os métodos clássicos de otimização para ajustar os parâmetros das equações cinéticas, representadas pelas Equações 55 e 56, juntamente com o modelo linear para consumo de álcali, dado pela Equação 45.

A Tabela 6 mostra os valores ajustados para os parâmetros cinéticos do Modelo 3 e o número de iterações de acordo com cada rotina de otimização.

TABELA 6: PARÂMETROS AJUSTADOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 3

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
K	-2300000,00	-2300000,00	-2300000,00	-2300000,00	-261385,73
Ea	-107,20	-107,20	-107,20	-107,20	-96,46
A	9,231	9,231	9,231	9,231	9,388
B	5,839	5,839	5,839	5,839	9,939
C	-11,986	-11,986	-11,986	-11,986	-15,480
A	6,706	6,706	6,706	6,706	3,969
Iterações	3	3	3	3	750

Nesse caso, o método *Simplex* também não foi ajustou os parâmetros do modelo dentro do número máximo de iterações do programa Matlab.

O método *Steepest Descent* também não foi capaz de gerar um resultado, pois para o conjunto de dados utilizados, a otimização gerou números não existentes ao tentar localizar os pontos estacionários na direção de busca.

O modelo para o consumo de álcali, de acordo com o resultado de todos os métodos de otimização utilizados, é dado pela Equação 61.

$$\frac{d[OH^-]}{dt} = 6,706 \cdot \frac{dK}{dt} \quad (61)$$

A Tabela 7 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de treino e de teste da correlação para as rotinas de otimização utilizadas.

TABELA 7: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO 3

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt
Erro médio absoluto teste	1,056	1,056	1,056	1,056
Erro médio absoluto treino	0,982	0,982	0,982	0,982

TABELA 7: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO 3 **conclusão**

Erro médio relativo teste (%)	10,84	10,84	10,84	10,84
Erro médio relativo treino (%)	10,18	10,18	10,18	10,18
VV	66,858	66,858	66,858	66,858

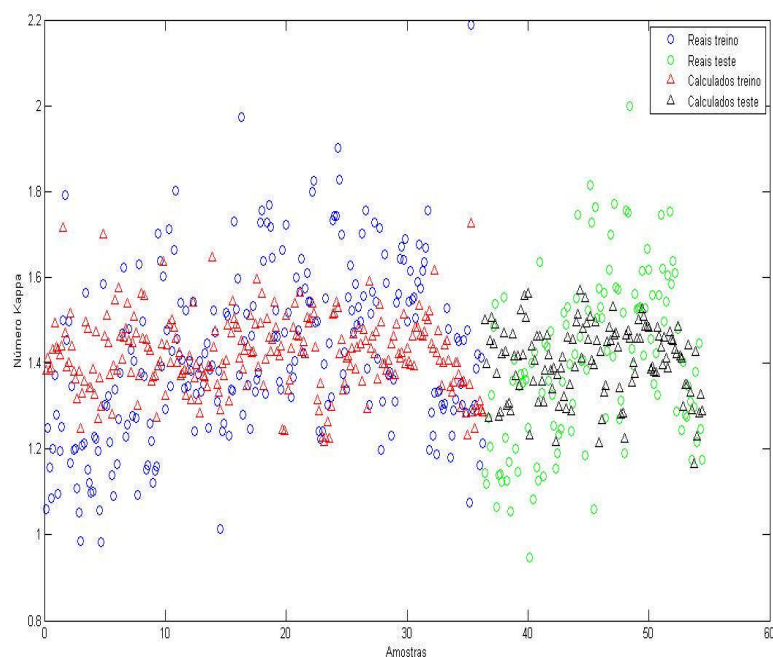
Todos os modelos convergiram para um mesmo ponto ótimo, assim adotou-se reportar os resultados dados pelo método de otimização BFGS. As Equações 62 e 63 mostram as equações cinéticas para o Modelo 3.

$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{9,231} \cdot [OH^-]^{5,839} \cdot P_{O_2}^{-11,986} \quad (62)$$

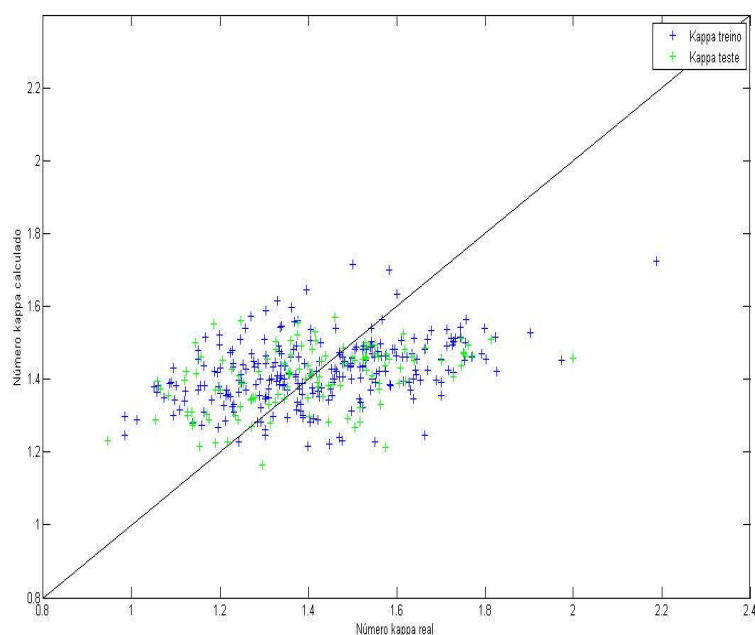
$$k = 2,3 \cdot 10^6 \cdot \exp\left(\frac{-107,20}{R \cdot T}\right) \quad (63)$$

As Figuras 28 (A) e (B) mostram uma comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os valores reais do processo industrial, em tais figuras os valores também foram divididos por uma constante qualquer. Na primeira figura, os valores reais e estimados estão ilustrados de acordo com o número de amostras. Já, na segunda figura, os valores calculados estão em função dos valores reais.

Nota-se que os valores simulados acompanham a tendência dos valores reais do processo de deslignificação com oxigênio na faixa entre 1,2 e 1,6 números kappa normalizados. Apenas no caso de valores de número kappa elevados o modelo não acompanhou o processo, contudo tais valores não são frequentes no processo.



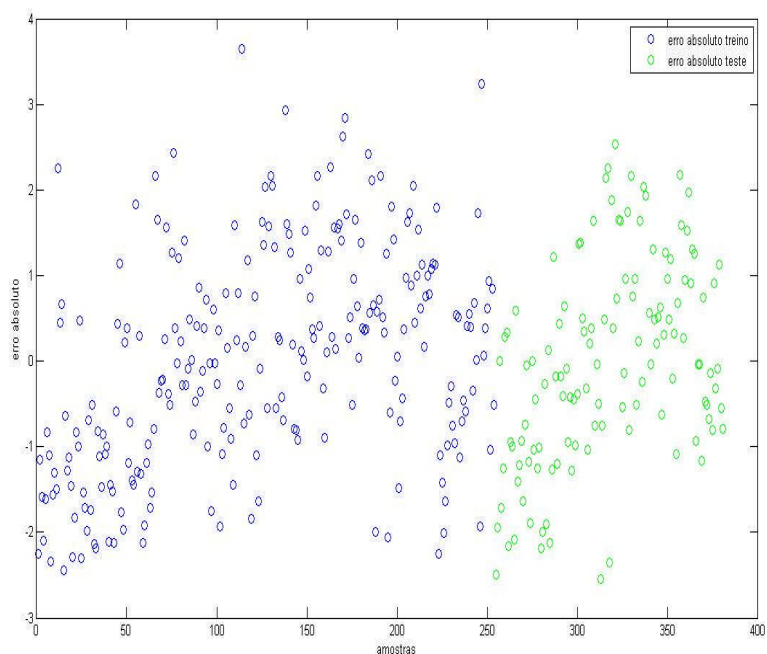
(A)



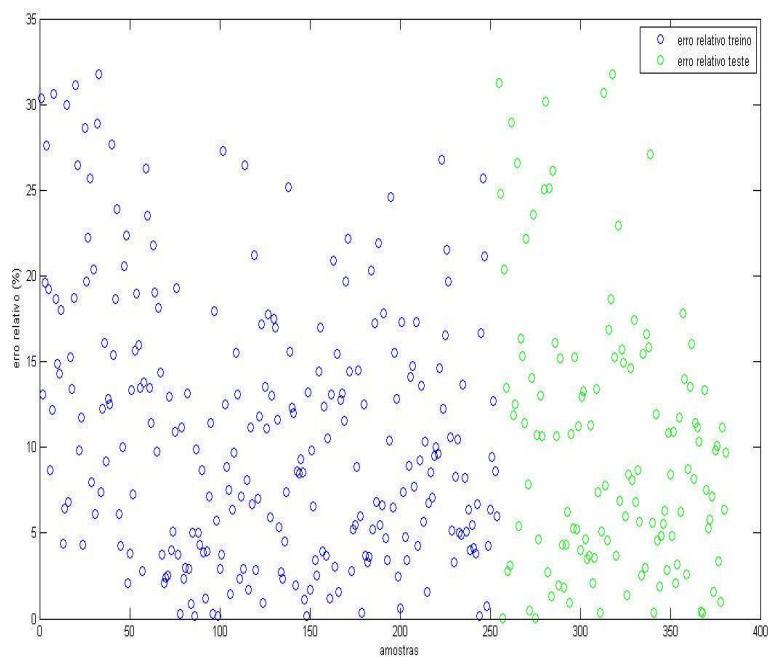
(B)

FIGURA 28 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 3

Os erros absolutos estão ilustrados na Figura 29 (A), percebe-se que a maioria dos pontos está no intervalo $\pm 2,0$ número kappa. Os erros relativos estão ilustrados pela Figura 29 (B), sendo que a maioria dos pontos encontra-se na região de até 20 %.



(A)



(B)

FIGURA 29 – (A) ERRO ABSOLUTO E (B) ERRO RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 3

Os perfis que representam o consumo de álcali e o decaimento do número kappa dentro do reator ao longo do tempo de reação foram semelhantes ao obtido pelo Modelo 1.

4.1.4 Ajuste do Modelo 4

O Modelo 4 também é análogo ao de Agarwal *et al* (1999), contudo representa a outra linha de deslignificação com oxigênio. Também foram utilizados os métodos clássicos de otimização para ajustar os parâmetros das equações cinéticas, representadas pelas Equações 55 e 56, juntamente com o modelo linear para consumo de álcali, dado pela Equação 45.

A Tabela 8 mostra os valores ajustados para os parâmetros cinéticos do Modelo 4, e o número de iterações de acordo com cada rotina de otimização.

TABELA 8: PARÂMETROS AJUSTADOS PARA O MODELO 4

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt
k	-11610,00	-116100,00	-11610,00	-11610,00
Ea	-72500,00	-72500,00	-72500,00	-72500,00
a	7,144	29,284	3,477	3,477
b	2,694	2,301	0,484	0,484
c	-3,343	-11,879	0,171	0,171
α	6,612	6,776	6,014	6,014
Iterações	36	53	59	59

Novamente o método *Simplex* excedeu o número máximo de iterações do programa Matlab. O método *Steepest Descent* também não foi capaz de gerar um resultado, pois para o conjunto de dados utilizados, a otimização gerou números não existentes ao tentar localizar os pontos estacionários na direção de busca.

A Tabela 9 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de treino e de teste da correlação para as rotinas de otimização utilizadas.

TABELA 9: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO 4

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Gauss Newton	Levenberg Marquardt
Erro médio absoluto teste	0,993	1,086	1,169	1,169
Erro médio absoluto treino	0,999	1,131	1,194	1,194
Erro médio relativo teste (%)	10,16	11,03	11,77	11,77
Erro médio relativo treino (%)	9,93	11,16	11,98	11,98
VV	57,515	84,083	255,424	255,424

Como o conjunto de erros que apresentou menor valor foi dado pela rotina de otimização BFGS, assim os parâmetros ajustados por esse método serão os representativos do processo e os resultados reportados a seguir serão desse modelo. As Equações 64, 65 e 66 mostram as equações cinéticas para o Modelo 4 e o modelo para consumo de álcali, respectivamente.

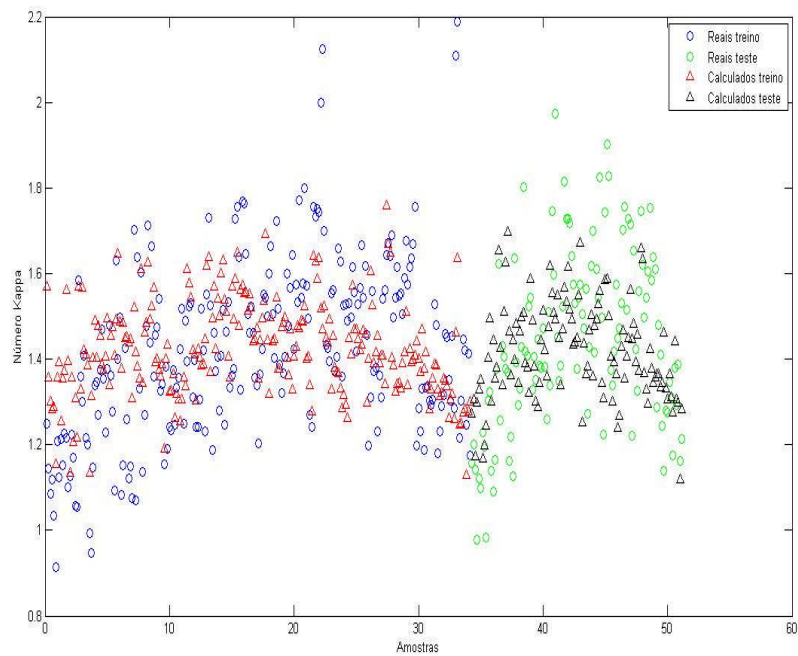
$$-\frac{dK}{dt} = k \cdot K^{7,144} \cdot [OH^-]^{2,694} \cdot P_{O_2}^{-3,343} \quad (64)$$

$$k = 11610 \cdot \exp\left(\frac{-72,5 \cdot 10^3}{R \cdot T}\right) \quad (65)$$

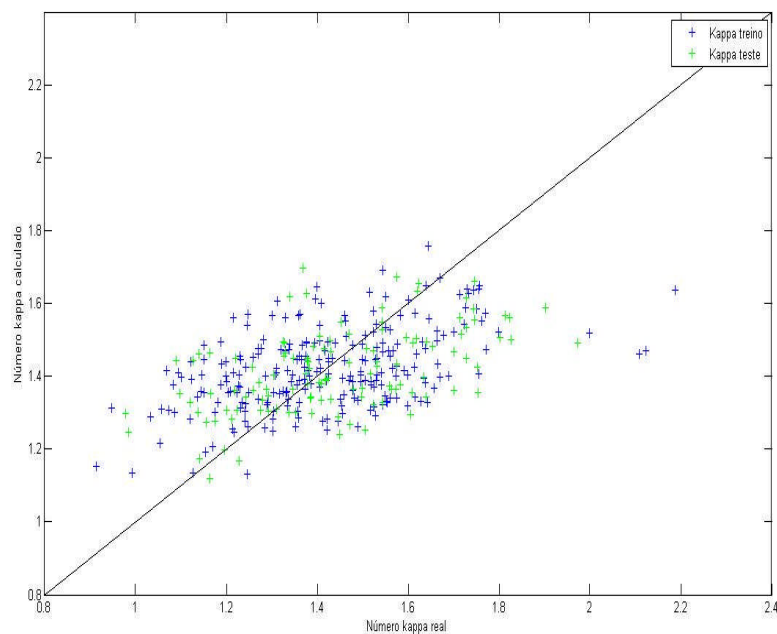
$$\frac{d[OH^-]}{dt} = 6,612 \cdot \frac{dK}{dt} \quad (66)$$

As Figuras 30 (A) e (B) mostram uma comparação entre os resultados obtidos pelo modelo e os valores reais da planta industrial, os valores apresentados por tais figuras também foram normalizados pela divisão de uma constante qualquer. Nota-se que os valores simulados acompanham a tendência dos valores reais da planta de deslignificação com oxigênio, na faixa entre 1,2 e 1,6 números kappa normalizados. Apenas no caso de valores de

número kappa altos o modelo não acompanhou o processo, contudo tais valores não são freqüentes no processo.



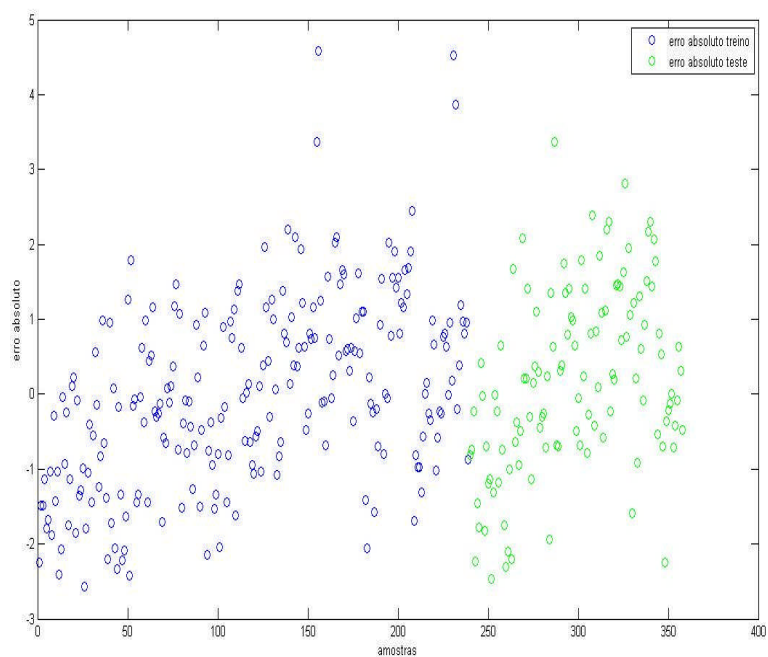
(A)



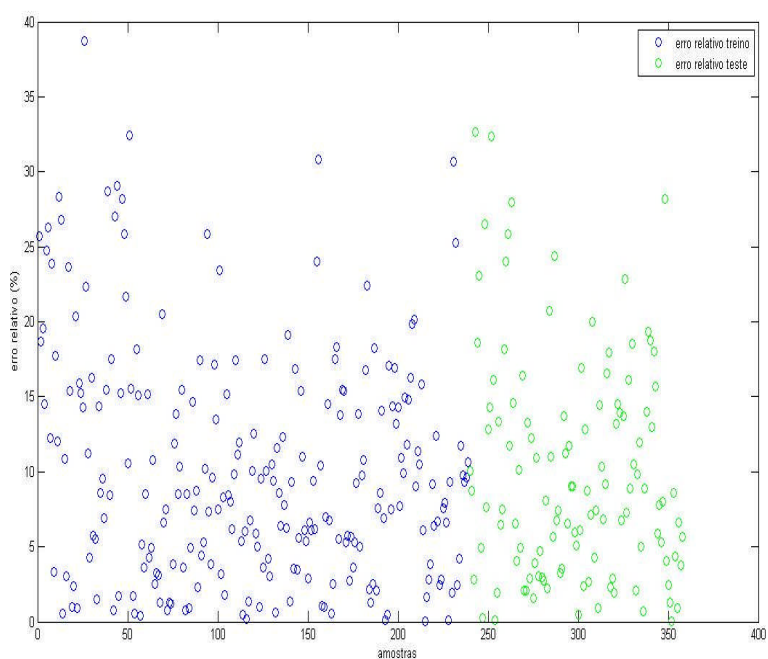
(B)

FIGURA 30 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 4

Os erros absolutos estão ilustrados na Figura 31 (A), nota-se que a maioria dos pontos está no intervalo $\pm 2,0$ número kappa. Os erros relativos estão ilustrados pela Figura 31 (B), com a maioria dos pontos na faixa até 15 %.



(A)



(B)

FIGURA 31 – (A) ERRO ABSOLUTO E (B) ERRO RELATIVO CALCULADOS PARA O MODELO 4

Novamente os perfis que representam o consumo de álcali e o decaimento do número kappa dentro do reator ao longo do tempo de reação foram semelhantes ao obtido pelo Modelo 1.

MODELAGEM DO BRANQUEAMENTO ECF

Como descrito no item 3.4, os modelos representativos do processo de branqueamento ECF são modelos obtidos empiricamente.

Os reatores D_{HT} e OP foram modelados como um reator só, devido à ausência de medidas intermediárias entre eles. Para caracterizar esses reatores, o modelo prevê o número kappa da saída do reator OP. No caso do reator D_1 , o parâmetro que o caracteriza é a alvura da polpa branqueada, ou seja, da polpa que sai do reator e segue para as torres de estocagem.

Em ambos os casos, avaliaram-se modelos lineares e não-lineares para representar o processo. A seguir reportam-se os resultados para os modelos ajustados. O critério da minimização de resíduos foi utilizado para a escolha do melhor modelo ajustado, através da função objetiva dada pela Equação 46, além do teste de inspeção visual e do número de iterações. Um baixo valor da soma dos resíduos quadrados implica que não existe necessidade de utilizar um modelo mais elaborado para representar o sistema. Testes de inspeção visual são realizados para obter informações sobre a variação da acurácia do modelo, o que consiste em uma simples avaliação gráfica entre os dados reais e simulados.

O ajuste dos parâmetros do modelo linear foi feito com o método de regressão linear múltipla dentro de um intervalo com 95 % de confiança para os coeficientes a serem estimados, como já descrito no item 3.4.

Testou-se também o modelo quadrático com parâmetros lineares. Contudo, esse modelo apresentou um número de parâmetros muito grande, representativos das interações quadradas entre as variáveis dependentes, e os resultados ficaram abaixo do esperado, assim os resultados não serão mostrados nesse trabalho.

Realizou-se também o ajuste dos modelos não lineares, primeiro exponencial, depois de potenciação. Por fim, ajustou-se um modelo não linear com variáveis dependentes em forma de potência e expoente.

4.2.1 Ajuste do Modelo 5

O Modelo 5 representa os reatores D_{HT} e OP da seqüência de branqueamento ECF. Conforme os resultados, o modelo que melhor representa o processo é dado pelo modelo não linear que combina exponenciação e potenciação. Este foi o modelo que apresentou o melhor ajuste com o menor erro tanto para o conjunto de treino quanto de teste da correlação.

A seguir estão reportados os resultados do modelo linear. A Equação 67 mostra o modelo ajustado por regressão linear.

$$K_{estimado} = 2,010 + 1,140(E - 3) \cdot W_{polpa} - 5,466(E - 3) \cdot T_{D_{HT}} + 3,111(E - 2) \cdot [ClO_2] - 1,591(E - 1) \cdot Cs_{D_{HT}} - 6,830(E - 2) \cdot Q_{NaOH} + 1,281(E - 1) \cdot Q_{H_2O_2} - 4,972(E - 3) \cdot W_{O_2} - 9,520(E - 3) \cdot T_{OP} + 1,192(E - 1) \cdot K_{DHT} \quad (67)$$

Onde $K_{estimado}$ é o número kappa estimado após o reator OP, W_{polpa} é a vazão mássica de polpa em ADT/d, T_{DHT} é a temperatura da polpa de entrada do reator D_{HT} em °C, $[ClO_2]$ é a concentração da solução de dióxido de cloro em g/L, Cs_{DHT} é a consistência da polpa que entra no reator D_{HT} em %, Q_{NaOH,H_2O_2} é a vazão volumétrica de soda e de peróxido de hidrogênio em L/min, respectivamente, W_{O_2} é a vazão mássica do oxigênio em kg/h, T_{OP} é a temperatura no fundo do reator OP em °C, e K_{DHT} é o número kappa da polpa de entrada do reator D_{HT} .

A Tabela 10 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de teste e de treino do modelo linear.

TABELA 10: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO DHT E OP LINEAR

Erro médio absoluto teste	Erro médio absoluto treino	Erro médio relativo teste	Erro médio relativo treino
0,380	0,404	17,65	19,42

A Figura 32 mostra os erros absolutos calculados para o modelo linear, os valores pertencem ao conjunto $[-1,5; 3]$.

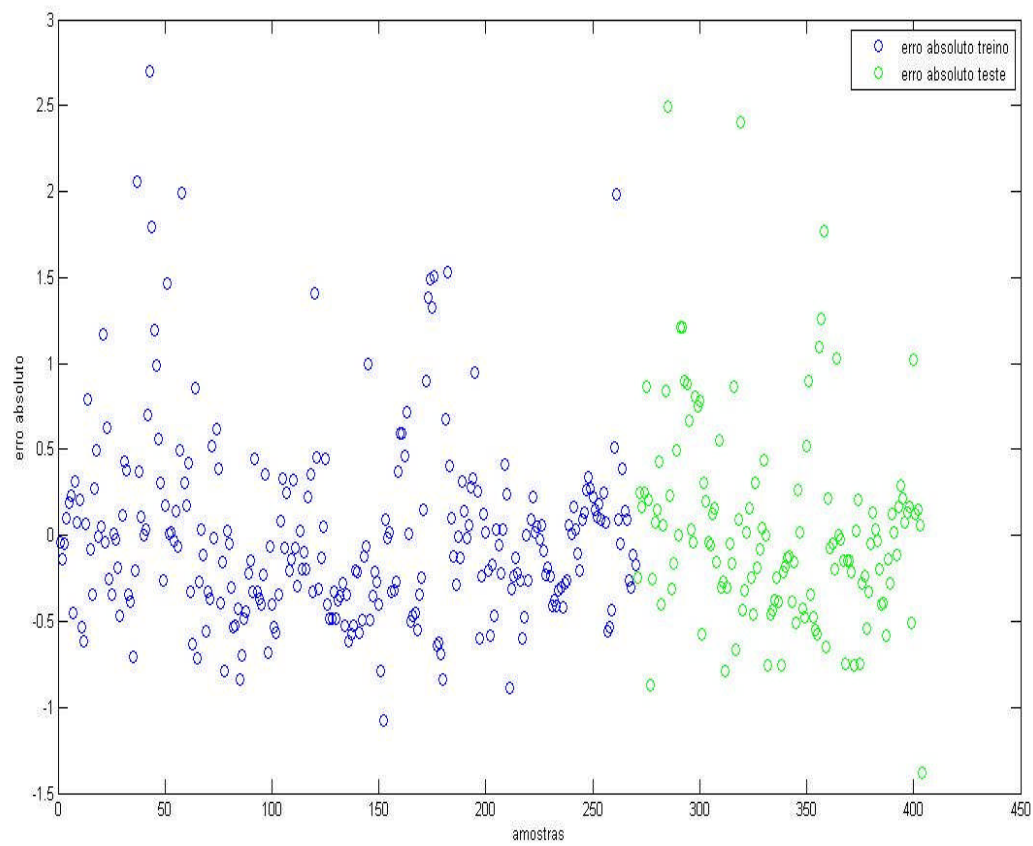
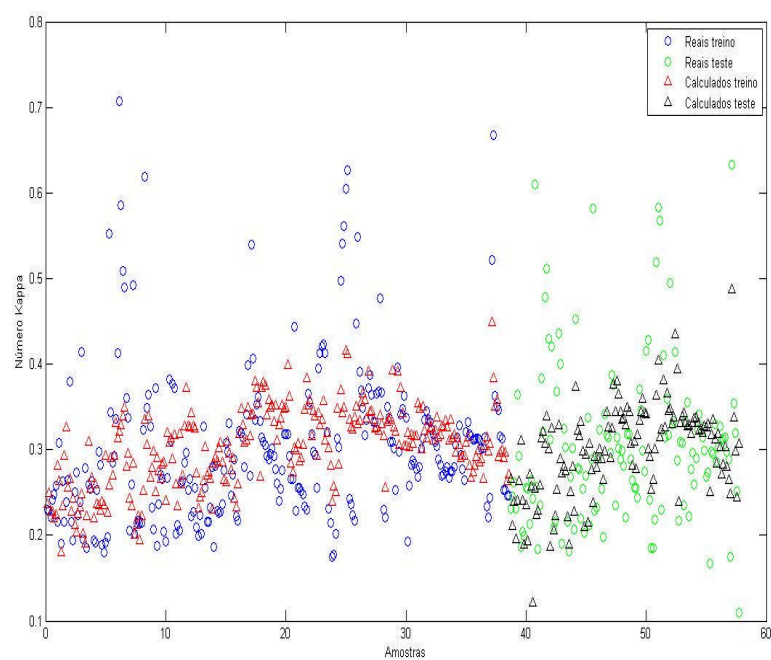
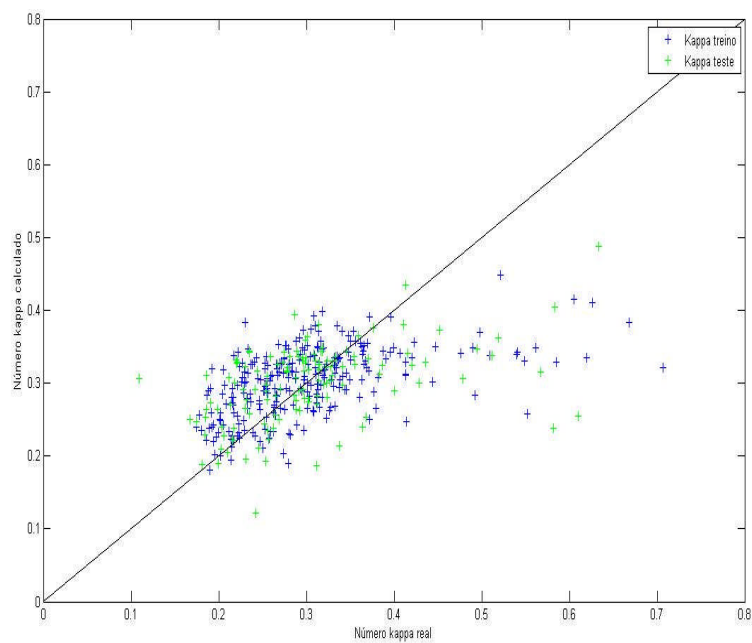


FIGURA 32 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO D_{HT} E OP LINEAR

A Figura 33 (A) mostra o número kappa real e o número kappa calculado em função do número de amostras, já a Figura 33 (B) mostra o número kappa real em função do número kappa calculado, dados pelo modelo linear. Em ambos os gráficos os valores foram normalizados para garantir sigilo industrial.



(A)



(B)

FIGURA 33 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO D_{HT} E OP LINEAR

Nota-se que mesmo sendo um modelo de interação simples entre as variáveis, os resultados são relativamente bons na faixa entre 0,2 e 0,4 números kappa normalizados, pois apresentaram um erro absoluto baixo ($\pm 0,5$). Contudo, mesmo após o descarte de alguns pontos *outliers*, o modelo não consegue representar números kappa mais elevados, conforme ilustrado pelas Figuras 33 (A) e (B). Os pontos mais afastados da linha de 45° na Figura 33 (B) provavelmente são decorrentes de condições operacionais não usuais.

No caso dos modelos com parâmetros não lineares, reportam-se os erros médios de cada modelo de acordo com cada rotina de otimização utilizada. Para avaliar a qualidade de predição do modelo, reportam-se apenas os resultados do melhor ajuste encontrado.

As Tabelas 11 e 12 mostram os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de teste e de treino, e o número de iterações, para o modelo de potência e para o exponencial, respectivamente.

TABELA 11: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO DHT E OP POTÊNCIA

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370	0,370
Erro médio absoluto treino	0,425	0,425	0,425	0,427	0,427	0,425
Erro médio relativo teste	17,43	17,43	17,43	17,41	17,41	17,43
Erro médio relativo treino	19,73	19,73	19,73	19,83	19,83	19,73
Iterações	4	4	6	2	2	31

TABELA 12: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO DHT E OP EXPONENCIAL

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,387	0,387	0,387	0,387	0,387	0,387
Erro médio absoluto treino	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397	0,397
Erro médio relativo teste	18,57	18,57	18,57	18,57	18,57	18,57
Erro médio relativo treino	18,03	18,03	18,03	18,03	18,03	18,03
Iterações	12	37	12	19	19	99

Para tentar representar melhor o processo, ou seja, aumentar a capacidade de predição do modelo utilizou-se um modelo não linear com variáveis na forma de potência e de expoente. Após eliminar a maioria dos pontos *outliers* e eliminar os parâmetros não significativos, chegou-se a um modelo que possui um número aceitável de parâmetros, considerando o número de variáveis que afetam o processo. A Equação 68 mostra o modelo obtido. Esse é o Modelo 5, que representa os reatores D_{HT} e OP da linha de branqueamento ECF.

$$\begin{aligned}
K_{estimado} = & 3,604 + 5,964 (E - 3) \cdot [ClO_2] - 1,122 (E - 1) \cdot Cs_{D_{HT}} - 4,167 (E - 2) \cdot Q_{NaOH} \\
& 1,391 (E - 1) \cdot Q_{H_2O_2} + 1,632 (E - 1) \cdot K_{DHT} + 1,374 (E11) \cdot \exp(-4,849 \cdot Cs_{D_{HT}}) - \\
& 1,108 (E6) \cdot \exp(-2,189 \cdot Q_{NaOH}) - 4,246 (E2) \cdot \exp(-2,691 \cdot Q_{H_2O_2}) - \\
& 1,151 (E1) \cdot Q_{H_2O_2}^{-1,781}
\end{aligned} \tag{68}$$

Onde $K_{estimado}$ é o número kappa estimado após o reator OP, $[ClO_2]$ é a concentração da solução de dióxido de cloro em g/L, Cs_{DHT} é a consistência da polpa que entra no reator D_{HT} em %, Q_{NaOH,H_2O_2} é a vazão volumétrica de soda e de peróxido de hidrogênio em L/min, respectivamente, e K_{DHT} é o número kappa da polpa de entrada do reator D_{HT}.

A Tabela 13 mostra os erros médios relativos e absolutos, e o número de iterações, para o conjunto de teste e de treino de acordo com a rotina de otimização utilizada para o Modelo 5.

TABELA 13: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 5

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,374	0,375	0,370	0,374	0,374	0,374
Erro médio absoluto treino	0,402	0,402	0,393	0,395	0,395	0,393
Erro médio relativo teste	17,82	17,83	17,62	17,88	17,88	17,73
Erro médio relativo treino	18,93	18,92	18,43	18,51	18,51	18,36
Iterações	18	49	35	3	3	250

Nesse caso, o método *Simplex* teve um bom ajuste em relação aos erros relativos e absolutos, apesar de necessitar de um número grande de iterações, em relação aos outros métodos de otimização, para atingir o ponto ótimo. Contudo, os resultados mostrados a seguir serão da rotina de otimização de BFGS, pois foi o modelo que melhor se ajustou na simulação do *software* CADSIM Plus.

A Tabela 14 mostra o valor de VV do Modelo 5 para as diversas rotinas de otimização.

TABELA 14: ERROS NORMALIZADOS (VV) PARA O MODELO 5

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
VV	0,46	0,46	0,48	0,47	0,47	0,46

As Figuras 34, 35 (A) e (B) mostram os erros absolutos e os números kappa reais e calculados pelo Modelo 5. Nas Figuras 35 (A) e (B) os valores foram normalizados.

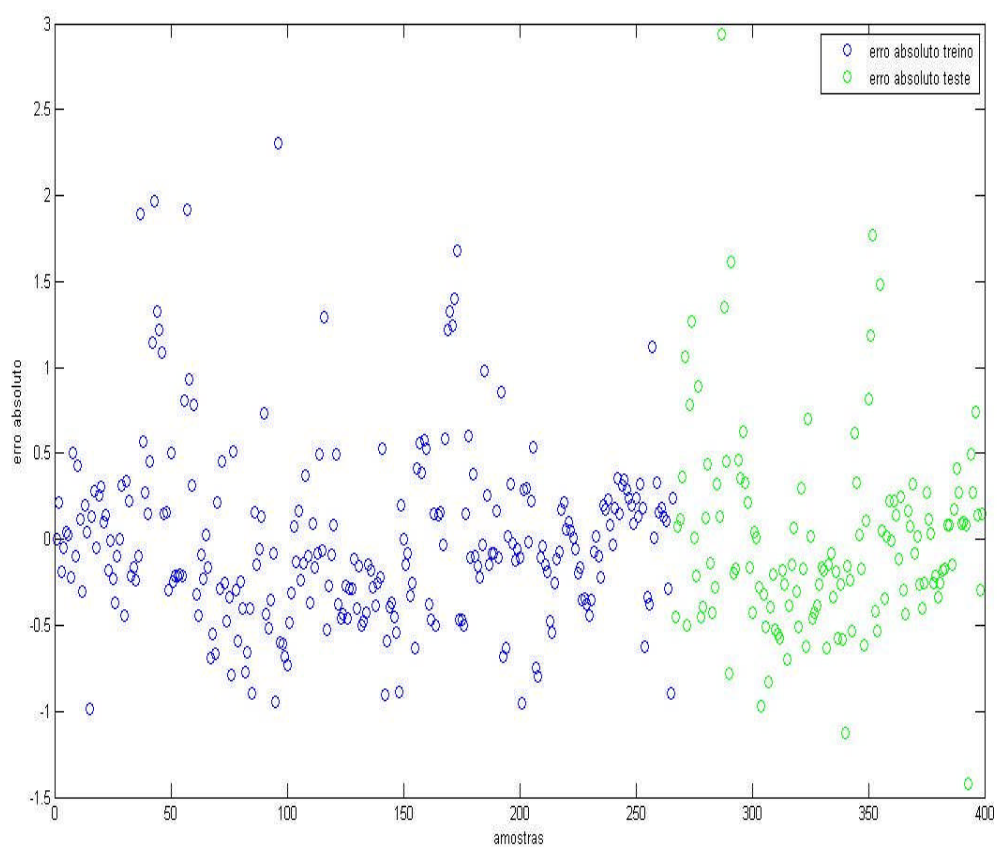
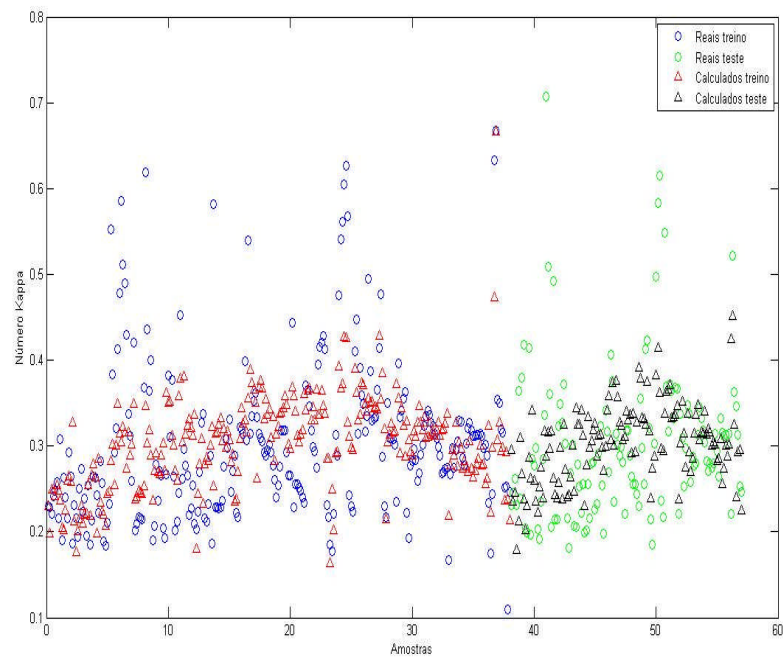
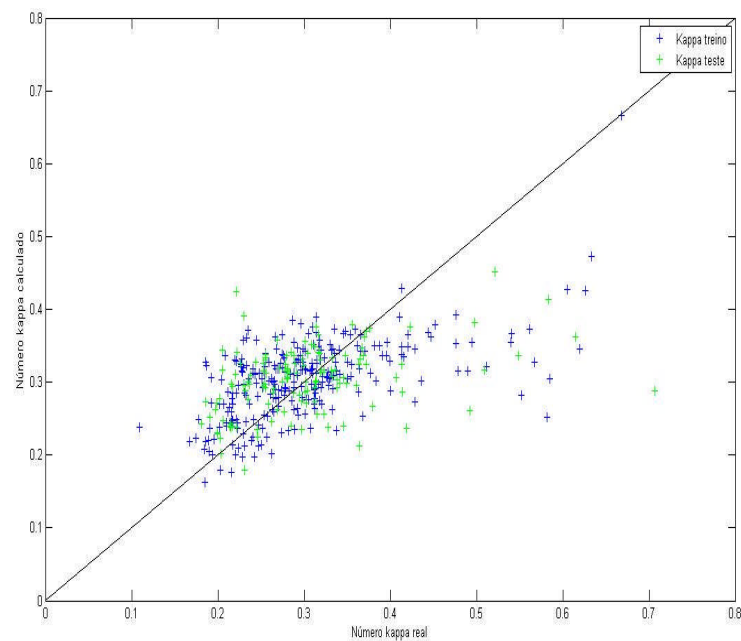


FIGURA 34 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 5



(A)



(B)

FIGURA 35 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DO NÚMERO KAPPA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 5

O conjunto de erros absolutos foi de $\pm 0,5$ número kappa, erro baixo considerando-se modelagem industrial. O modelo foi capaz de acompanhar o processo na faixa entre 0,2 e 0,4

números kappa normalizados. Contudo, mesmo com o trabalho estatístico realizado para retirar os pontos *outliers*, nota-se, principalmente pela Figura 35 (B), que ainda há pontos dispersos na correlação.

4.2.2 Ajuste do Modelo 6

A alvura de saída do reator D_1 também foi modelada empiricamente através de modelos com parâmetros lineares e não lineares. O procedimento adotado foi essencialmente o mesmo do ajuste realizado para os reatores D_{HT} e OP. Conforme os resultados, o modelo que melhor representa o processo é dado pelo modelo não linear em forma de potência, pois apresentou o melhor ajuste e o menor conjunto de erros tanto para treino quanto para teste da correlação. Assim, esse será o Modelo 6 desse trabalho.

A seguir estão reportados os resultados do modelo linear. A Equação 69 mostra o modelo ajustado por regressão linear.

$$A_{estimada} = 77,39 + 1,215(E - 3) \cdot W_{polpa} - 1,110(E - 2) \cdot K_{DIG} - 1,916(E - 1) \cdot K_{D_{HT}} - 4,590(E - 2) \cdot K_{OP} - 2,398(E - 1) \cdot Q_{ClO_2} + 3,582(E - 2) \cdot T_{D_1} + 1,555(E - 1) \cdot A_0 \quad (69)$$

Onde $A_{estimada}$ é a alvura estimada após o reator D_1 , W_{polpa} é a vazão mássica de polpa em ADT/d, K_{DIG} é o número kappa da polpa de saída do digestor, K_{DHT} é o número kappa da polpa de entrada do reator D_{HT} , K_{OP} é o número kappa da polpa de saída do reator OP, Q_{ClO_2} é a vazão volumétrica da solução de dióxido de cloro em m^3/h , T_{D_1} é a temperatura da polpa de entrada do reator D_1 em $^{\circ}C$, A_0 é a alvura da polpa de entrada do reator D_1 .

A Tabela 15 mostra os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de teste e de treino do modelo linear.

TABELA 15: ERROS MÉDIOS PARA O MODELO D1 LINEAR

Erro médio absoluto teste	Erro médio absoluto treino	Erro médio relativo teste	Erro médio relativo treino
0,807	0,854	0,904	0,964

A Figura 36 mostra os erros absolutos calculados para o modelo linear. A Figura 37 (A) mostra o número kappa real e o número kappa calculado em função do número de amostras, já a Figura 37 (B) mostra o número kappa real em função do número kappa calculado, dados pelo modelo linear. Os valores nas Figuras 37 (A) e (B) foram normalizados.

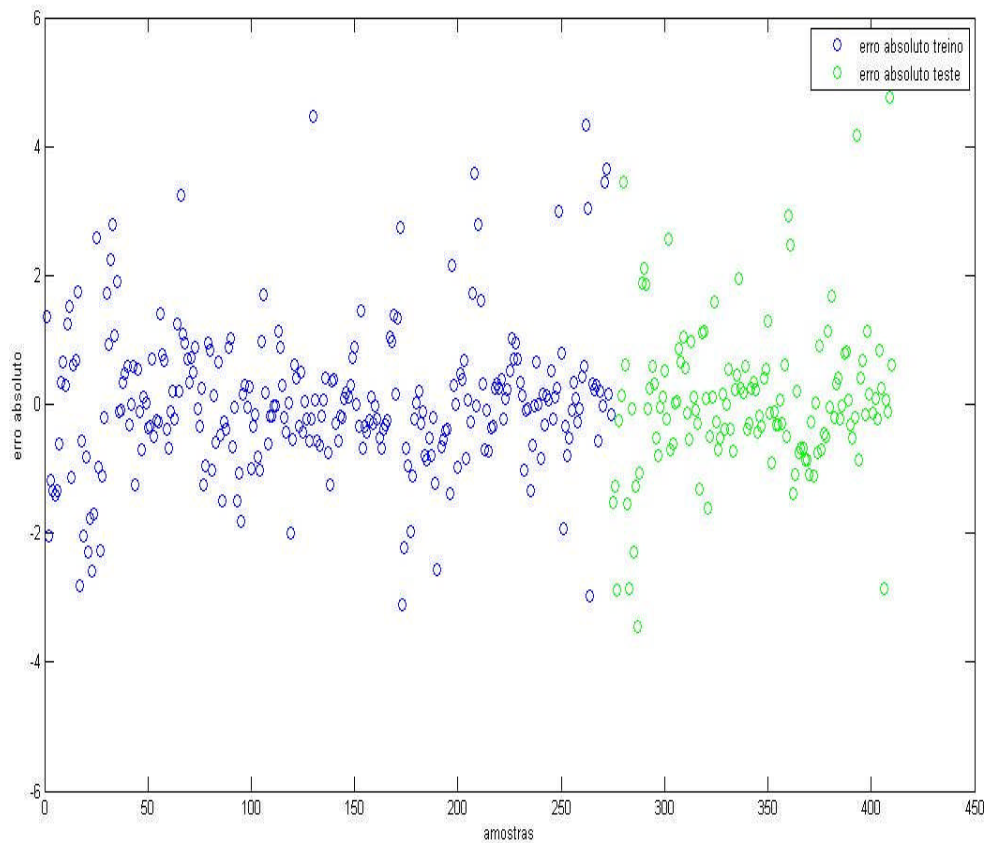
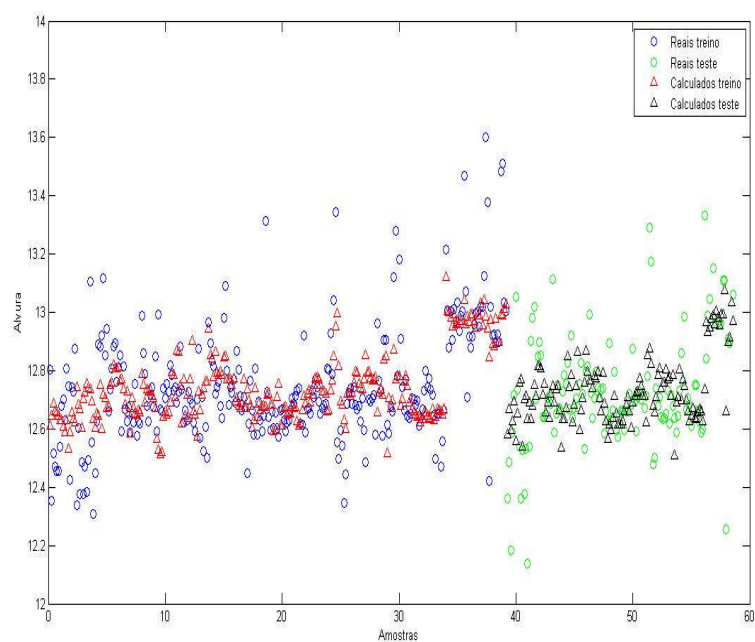
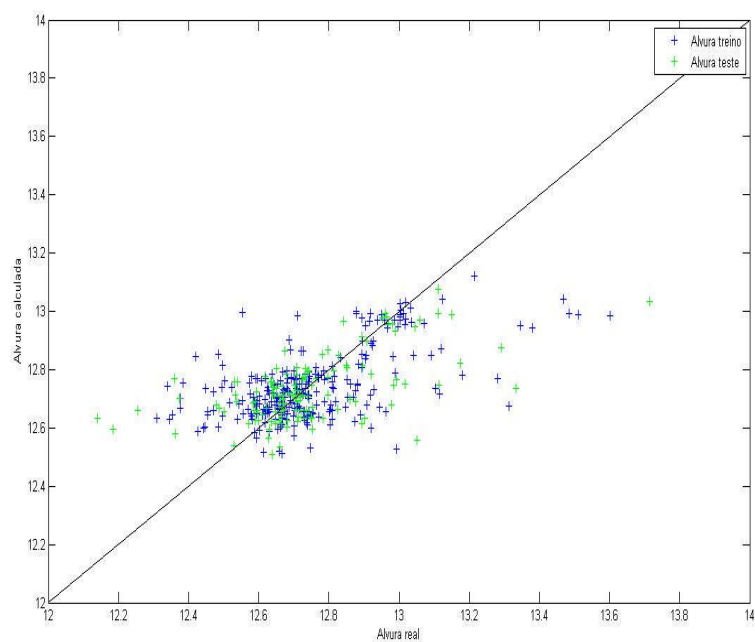


FIGURA 36 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO D_1 LINEAR



(A)



(B)

FIGURA 37 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO D_1 LINEAR

Nota-se que mesmo sendo um modelo de interação simples, os resultados são relativamente bons, pois o modelo acompanhou as variações do processo. Contudo, mesmo após o descarte de alguns pontos *outliers*, o modelo não consegue representar valores de alvura muito abaixo ou acima da média processual, conforme ilustrado pelas Figuras 37 (A) e (B).

No caso dos modelos com parâmetros não lineares, reportam-se os erros médios de cada modelo de acordo com cada rotina de otimização utilizada. Para avaliar a qualidade de predição do modelo, reportam-se apenas os resultados do melhor ajuste encontrado.

As Tabelas 16, 17 e 18 mostram os erros médios relativos e absolutos para o conjunto de teste e de treino, e o número de iterações, para o modelo de potência, para o exponencial e para o modelo que combina potenciação e exponenciação, respectivamente. De acordo com os resultados obtidos, o modelo que apresenta o menor conjunto de erros médios, e que possui maior capacidade de predição, é o modelo em forma de potência, assim esse será admitido como o Modelo 6, para representar o processo.

TABELA 16: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO 6

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,828	0,828	0,828	0,846	0,846	0,828
Erro médio absoluto treino	0,782	0,782	0,782	0,783	0,783	0,782
Erro médio relativo teste	0,933	0,933	0,933	0,953	0,953	0,933
Erro médio relativo treino	0,873	0,873	0,873	0,875	0,875	0,873
Iterações	4	4	2	2	2	19

TABELA 17: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO D1 EXPONENCIAL

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,769	0,769	0,769	0,769	0,769	0,769
Erro médio absoluto treino	0,825	0,825	0,825	0,825	0,825	0,825
Erro médio relativo teste	0,863	0,863	0,863	0,863	0,863	0,863
Erro médio relativo treino	0,934	0,934	0,934	0,934	0,934	0,934
Iterações	6	6	8	5	5	24

TABELA 18: ERROS MÉDIOS E NÚMERO DE ITERAÇÕES PARA O MODELO D1 POTÊNCIA E EXPONENCIAL

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
Erro médio absoluto teste	0,781	0,781	0,781	0,781	0,781	0,778
Erro médio absoluto treino	0,847	0,847	0,847	0,847	0,847	1,027
Erro médio relativo teste	0,876	0,876	0,876	0,876	0,876	0,872
Erro médio relativo treino	0,958	0,958	0,958	0,958	0,958	1,154
Iterações	6	6	10	6	6	74

A Tabela 19 mostra os erros normalizados, representados pela função objetiva dada pela Equação 46. Nota-se que os maiores desvios são dados pelos métodos de *Gauss Newton* e *Levenberg-Marquardt*.

TABELA 19: ERROS NORMALIZADOS (VV) PARA O MODELO 6

Rotinas de Otimização	BFGS	DFP	Steepest Descent	Gauss Newton	Levenberg Marquardt	Simplex
VV	11,00	11,00	11,00	11,48	11,48	11,00

A Equação 70 mostra o Modelo 6, com os parâmetros ajustados pela rotina de otimização BFGS. Todas as rotinas de otimização, exceto o método *Simplex*, atingiram o mesmo ponto ótimo, adotou-se reportar os resultados dados por BFGS.

$$A_{estimada} = 73,70 - 1,619 (E - 2) \cdot K_{DIG} - 9,385 (E - 2) \cdot K_{DHT} - 3,135 (E - 1) \cdot K_{OP} - 2,334 (E - 1) \cdot Q_{ClO_2} + 2,019 (E - 2) \cdot T_{D_1} + 2,126 (E - 1) \cdot A_0 + 2,081 (E - 15) \cdot K_{OP}^{6,058} \quad (70)$$

Onde $A_{estimada}$ é a alvura estimada após o reator D_1 , K_{DIG} é o número kappa da polpa de saída do digestor, K_{DHT} é o número kappa da polpa de entrada do reator D_{HT} , K_{OP} é o número kappa da polpa de saída do reator OP , Q_{ClO_2} é a vazão volumétrica da solução de dióxido de cloro em m^3/h , T_{D_1} é a temperatura da polpa de entrada do reator D_1 em $^{\circ}C$, A_0 é a alvura da polpa de entrada do reator D_1 .

A Figura 38 mostra os erros absolutos calculados para o Modelo 6, nota-se que a maior concentração dos pontos está na faixa de $\pm 1,5$ unidades de alvura. A Figura 39 (A) mostra o número kappa real e o número kappa calculado em função do número de amostras, já a Figura 39 (B) mostra o número kappa real em função do número kappa calculado, dados pelo Modelo 6. Os valores presentes nas Figuras 39 (A) e (B) foram normalizados.

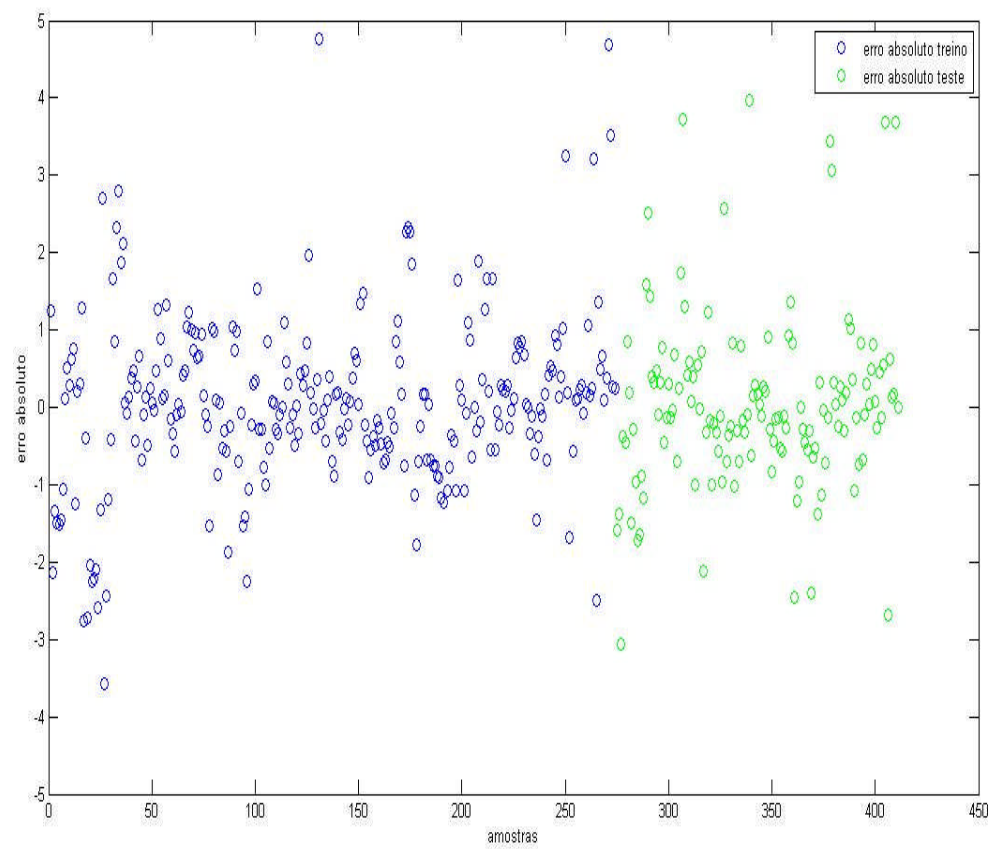
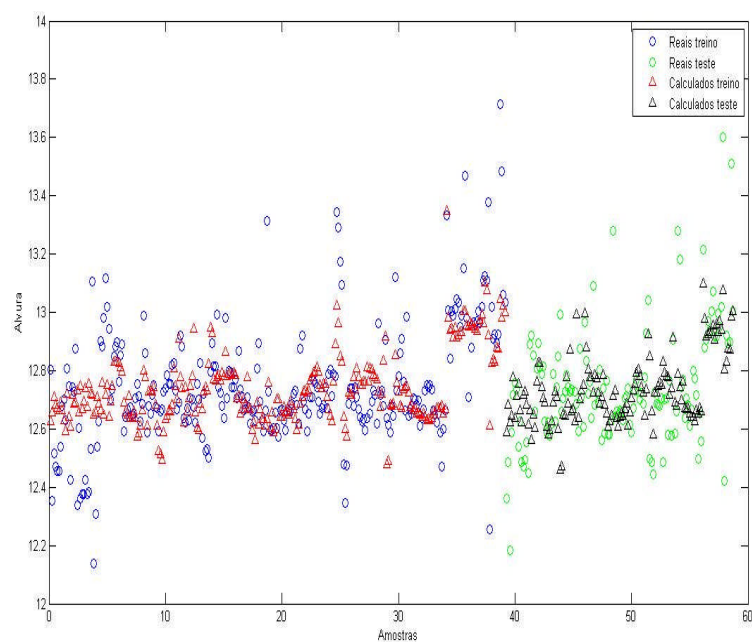
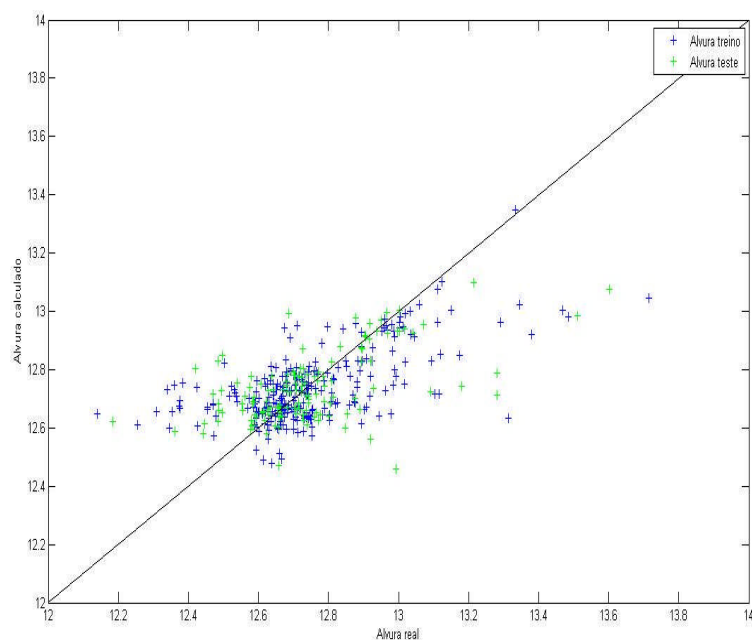


FIGURA 38 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 6



(A)



(B)

FIGURA 39 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E ESTIMADOS PELO MODELO 6

Pelas Figuras 39 (A) e (B), nota-se que o modelo acompanha o processo, na faixa de alvura normalizada entre 12,5 e 13,2. Possuindo um erro relativo médio de 1%. Contudo, o modelo não consegue prever casos em que a variação da alvura é muito grande. Como são

valores não usuais de processo, o problema da previsão desses valores está no fato do conjunto de dados industriais não possuir muitos valores nessa faixa de alvura no estado estacionário.

SIMULADOR CADSIM PLUS

Após a obtenção dos modelos representativos do processo de deslignificação com oxigênio, e do branqueamento ECF, realizou-se a simulação do processo no software CADSIM Plus, com o intuito de criar uma ferramenta prática e útil de uso industrial.

Para as linhas de deslignificação com oxigênio, utilizaram-se módulos de reatores com a especificação da reação de deslignificação e dos parâmetros característicos do modelo fenomenológico utilizado, dados pelos Modelos 1, 2, 3 e 4, de acordo com a equação análoga da literatura e com a linha do processo.

No caso do branqueamento, utilizaram-se módulos de torre e de armazenamento com equipamentos lógicos que representam o modelo empírico ajustado.

Primeiramente, as simulações foram criadas com protocolos de comunicação DDE, através do qual se importaram dados de processo, utilizados como dados de entrada, e exportaram-se os dados simulados para o Microsoft Excel. O objetivo dessa simulação foi comparar os dados simulados com os reais para avaliar a simulação gerada.

Em seguida, realizou-se uma simulação com os valores usuais de processo para as correntes de entrada, e assim, foi possível avaliar qualitativamente a influência da variação da quantidade químicos aplicados no processo em função do tempo. Nesse caso, não foi considerado a presença de atrasos no processo.

4.3.1 Simulação de uma linha de deslignificação com oxigênio

O processo de uma linha de deslignificação com oxigênio foi simulado com os Modelos 1 e 3, análogos ao de Violette (2003) e ao de Agarwal *et al* (1999), respectivamente.

A simulação com o Modelo 1, utilizado para representar a cinética de deslignificação com oxigênio, gerou resultados incoerentes. Por ser um modelo que não considera a presença

do oxigênio no meio reacional, o simulador não foi capaz de prever variações no número kappa consequentes da alteração da vazão de oxigênio aplicada no processo. Já, o Modelo 3 apresentou melhores resultados, além de apresentar um tempo de simulação bem menor do que o Modelo 1.

A primeira simulação, constituída pelo fluxograma do processo com o protocolo DDE, no qual o CADSIM Plus atuou como cliente, apresentou um erro absoluto médio de 1,30 para o número kappa simulado na saída do reator de deslignificação com oxigênio. A Figura 40 ilustra os erros absolutos entre o número kappa simulado e o real, a faixa que engloba a maioria dos pontos é ± 2 número kappa. A Figura 41 mostra o gráfico de tendência do número kappa simulado e do número kappa real do processo em função do número de amostras. Na Figura 41 os valores foram divididos por uma constante qualquer para assegurar o sigilo dos dados industriais.

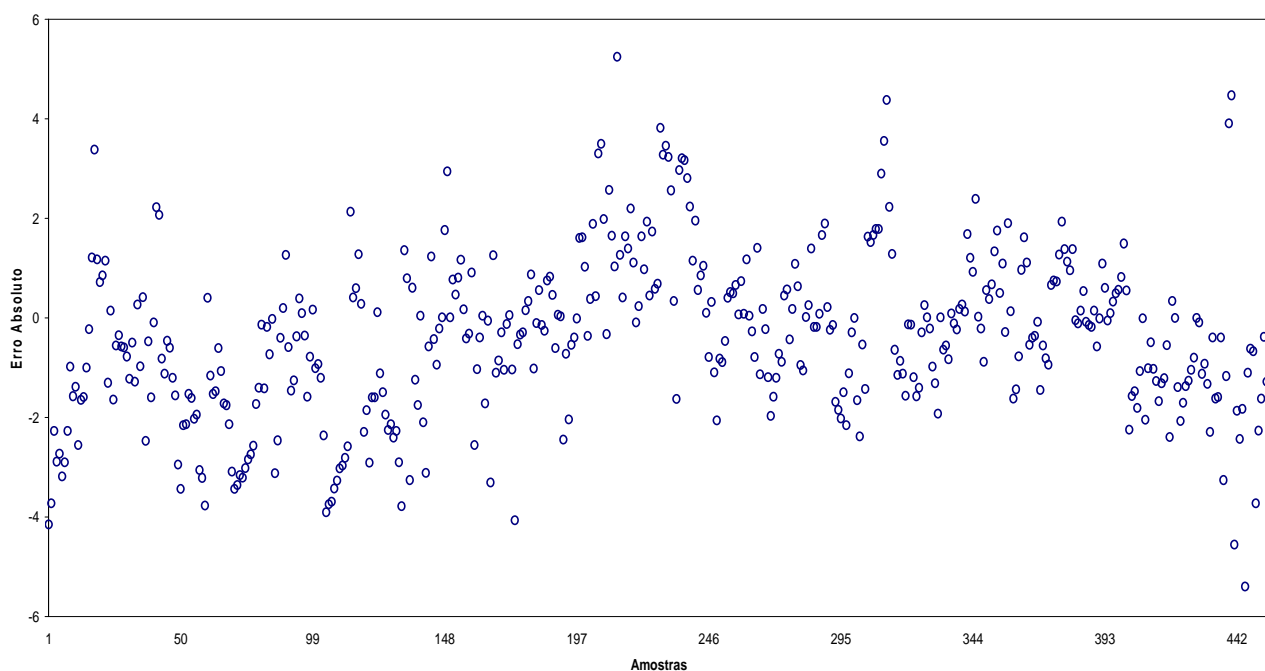


FIGURA 40 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 3 NO CADSIM PLUS

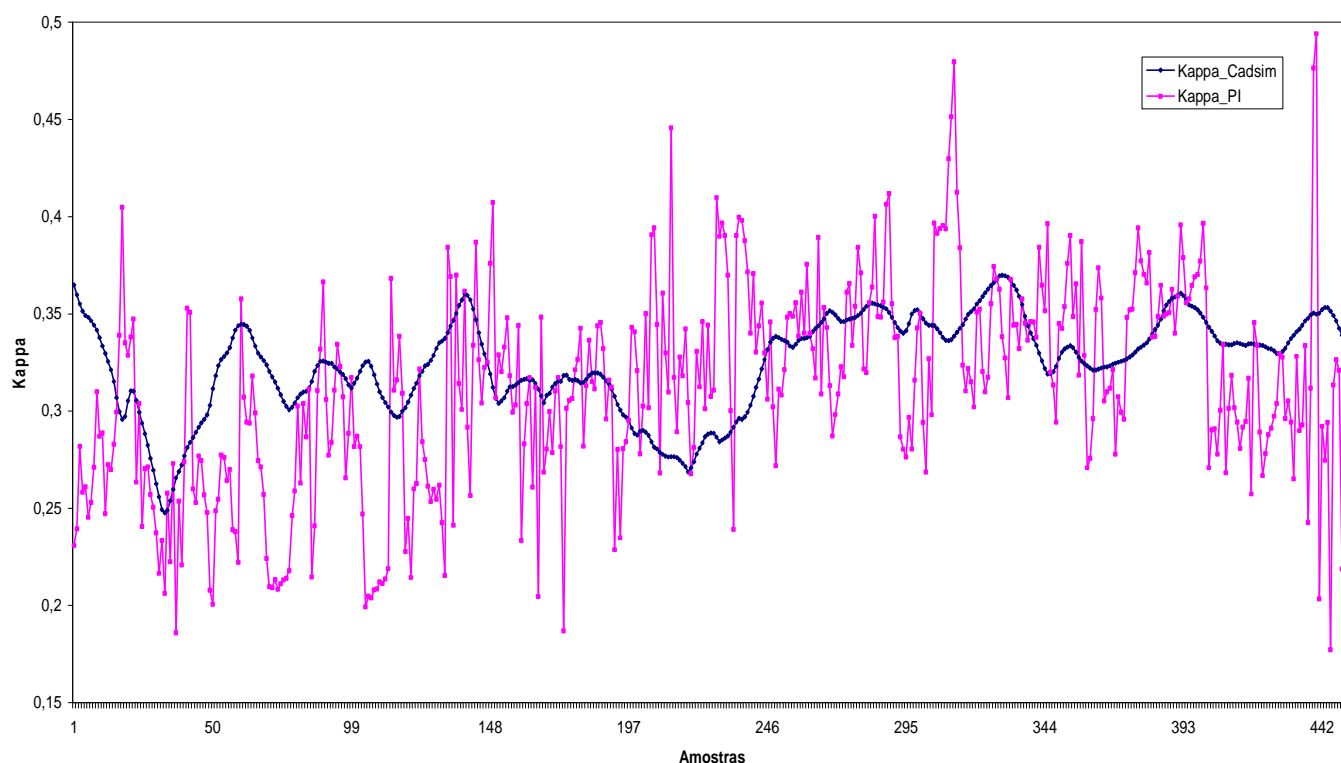


FIGURA 41 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 3 NO CADSIM PLUS

Pela Figura 41, pode-se notar que o modelo consegue acompanhar as flutuações do processo, com exceção de alguns pontos, os quais, provavelmente, provêm de um período transiente na operação, ou de condições não utilizadas na etapa de ajuste de dados. Apesar dos cuidados tomados para garantir que a simulação estivesse no estado estacionário, alguns pontos do conjunto de dados devem ser característicos de variações processuais. Isso se deve ao fato ser um processo novo em operação, o que resulta em um processo instável.

Com o simulador CADSIM Plus, foi possível avaliar o consumo de químicos dentro do reator de designificação. A Figura 42 mostra os valores para a vazão mássica de oxigênio que entra no reator e, o oxigênio residual, ou seja, a vazão que sai do reator com a corrente de polpa do processo. A Figura 43 representa o mesmo balanço de massa, mas para a vazão volumétrica de álcali utilizada no processo. Os valores apresentados nos gráficos também foram divididos por uma constante para assegurar sigilo industrial.

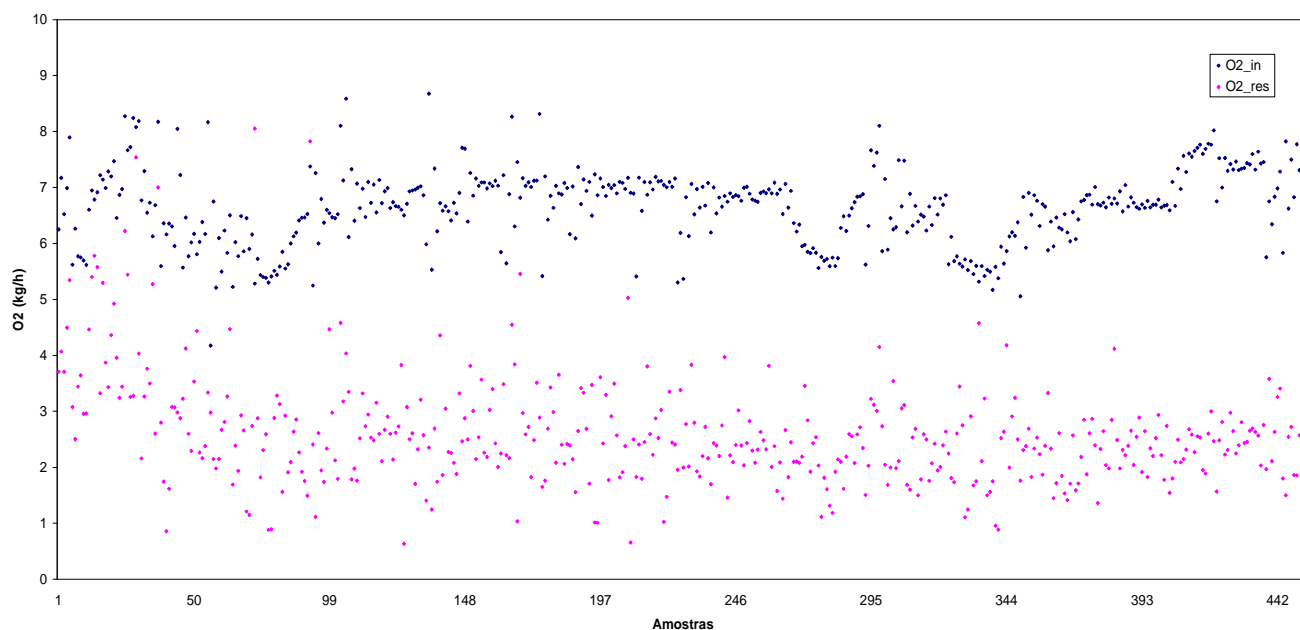


FIGURA 42 – VAZÃO MÁSSICA DE OXIGÊNIO DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO SIMULADOS PELO MODELO 3

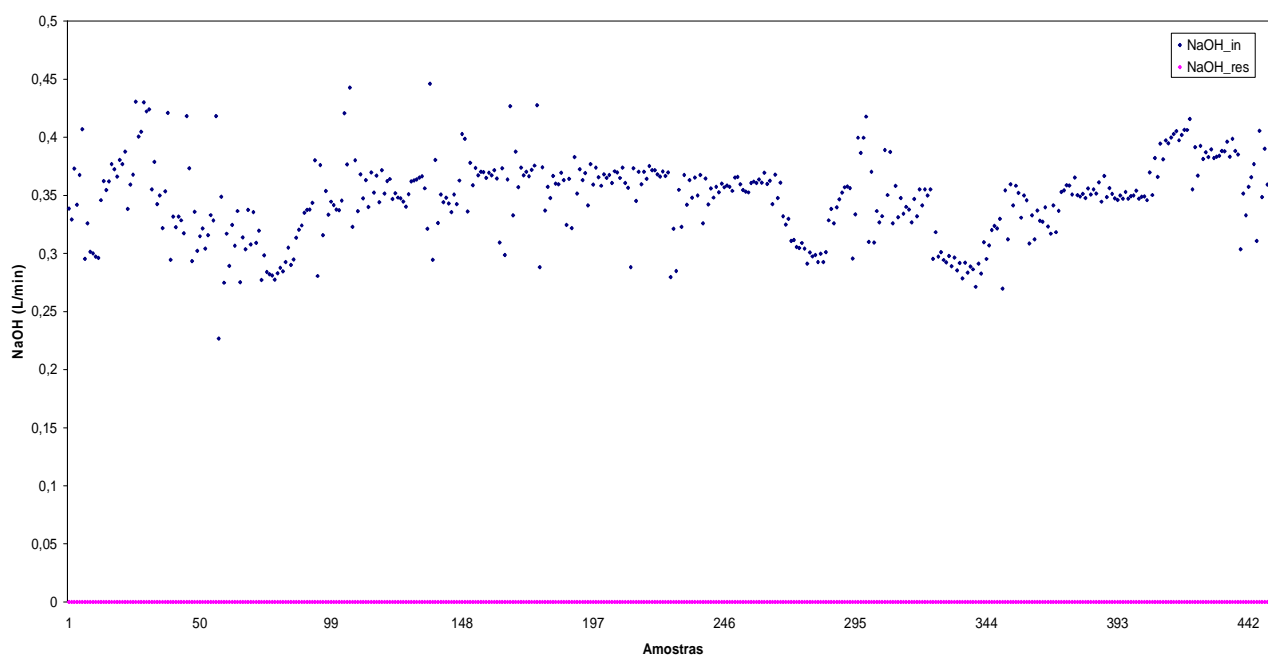


FIGURA 43 – VAZÃO VOLUMÉTRICA DE ÁLCALI DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO SIMULADOS PELO MODELO 3

Pode-se verificar através da Figura 42 que o processo opera com excesso de oxigênio, e através da Figura 43, que todo o álcali é consumido na reação. Esse resultado corrobora com

os resultados obtidos no ajuste dos modelos da linha de deslignificação com oxigênio, com a análise do perfil de consumo de álcali, concluiu-se que o oxigênio estava em excesso no meio reacional.

Os dados de entrada da segunda simulação realizada no CADSIM Plus foram dados usuais de processo, ou seja, nessa simulação não houve aquisição dos dados do Microsoft Excel. Isso possibilitou análises qualitativas da variação de químicos em função de variações no número kappa na saída do reator. Os valores das figuras ilustradas adiante foram normalizados segundo a Equação 44.

Ao avaliar a quantidade de oxigênio aplicado ao processo, nota-se que aumentar a vazão desse químico, não altera o número kappa calculado, pois há excesso desse químico no meio reacional. Contudo, ao diminuir a quantidade aplicada, o número kappa de saída do reator aumenta, conforme ilustra a Figura 44.

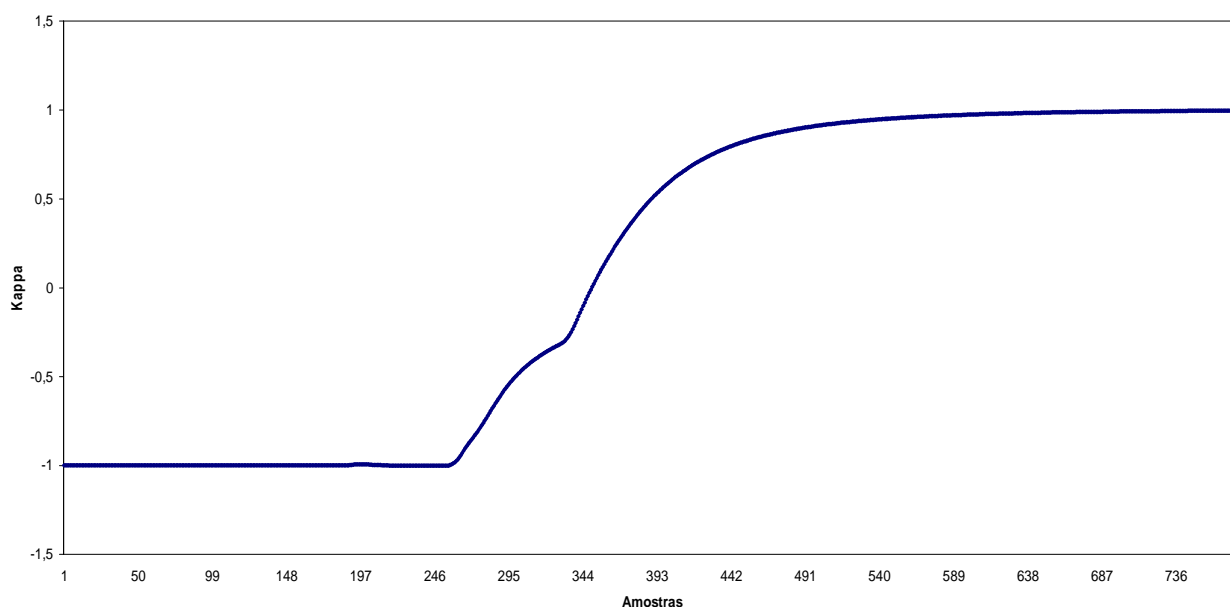


FIGURA 44 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO SIMULADOS PELO MODELO 3

Ao aumentar a quantidade de álcali aplicado ao processo, nota-se que o número kappa calculado diminui, como era esperado. A Figura 45 ilustra essa variação.

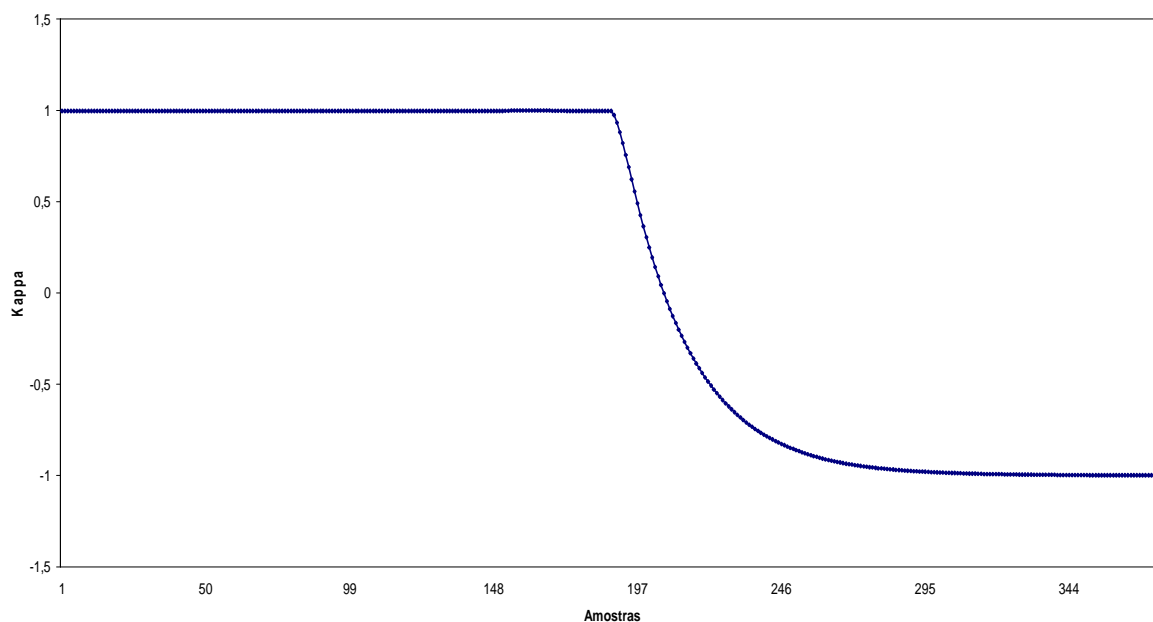


FIGURA 45 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA VAZÃO DE ÁLCALI SIMULADOS PELO MODELO 3

Ao reduzir a quantidade de álcali aplicado ao processo, nota-se que o número kappa calculado aumenta, conforme ocorreu com a redução de oxigênio. A Figura 46 ilustra tal variação.

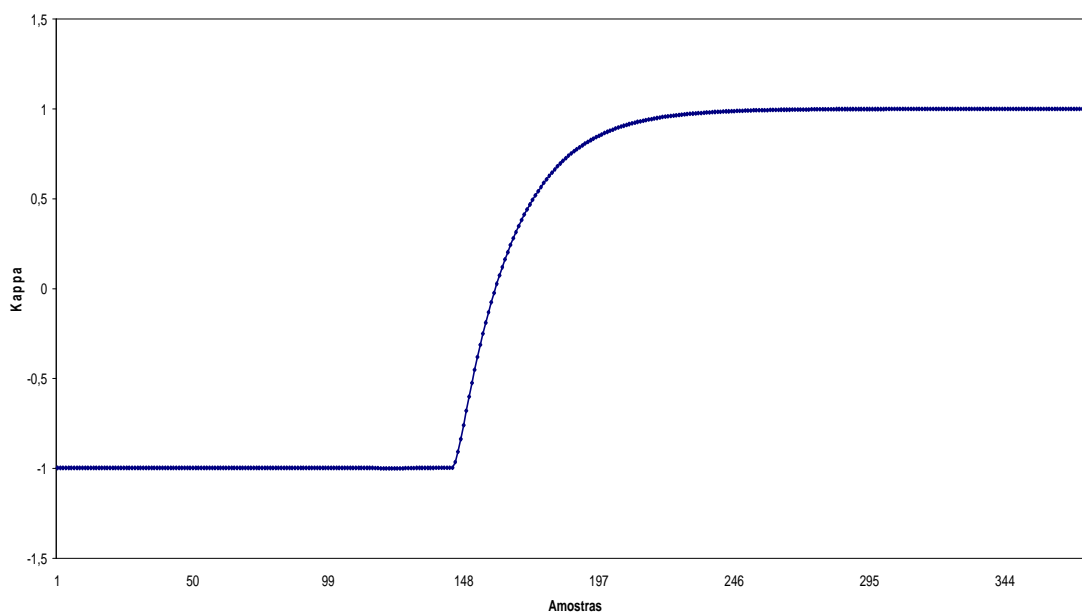


FIGURA 46 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE ÁLCALI SIMULADOS PELO MODELO 3

4.3.2 Simulação de outra linha de deslignificação com oxigênio

Como na linha de deslignificação citada acima, a simulação com o Modelo 2 gerou resultados incoerentes, assim realizou-se a simulação da outra linha de deslignificação com oxigênio através do Modelo 4, análogo ao de Agarwal *et al* (1999). O Modelo 4 apresentou resultados satisfatórios em um tempo de simulação baixo.

Na primeira simulação, na qual o CADSIM Plus atuou como cliente, o erro absoluto médio foi de 1,20 para o número kappa simulado na saída do reator de deslignificação com oxigênio. A Figura 47 ilustra os erros absolutos entre o número kappa simulado e o real, nota-se que a maior concentração dos pontos é em ± 3 número kappa. A Figura 48 mostra o gráfico de tendência do número kappa simulado e do número kappa real do processo em função do número de amostras, nessa figura os valores estão normalizados.

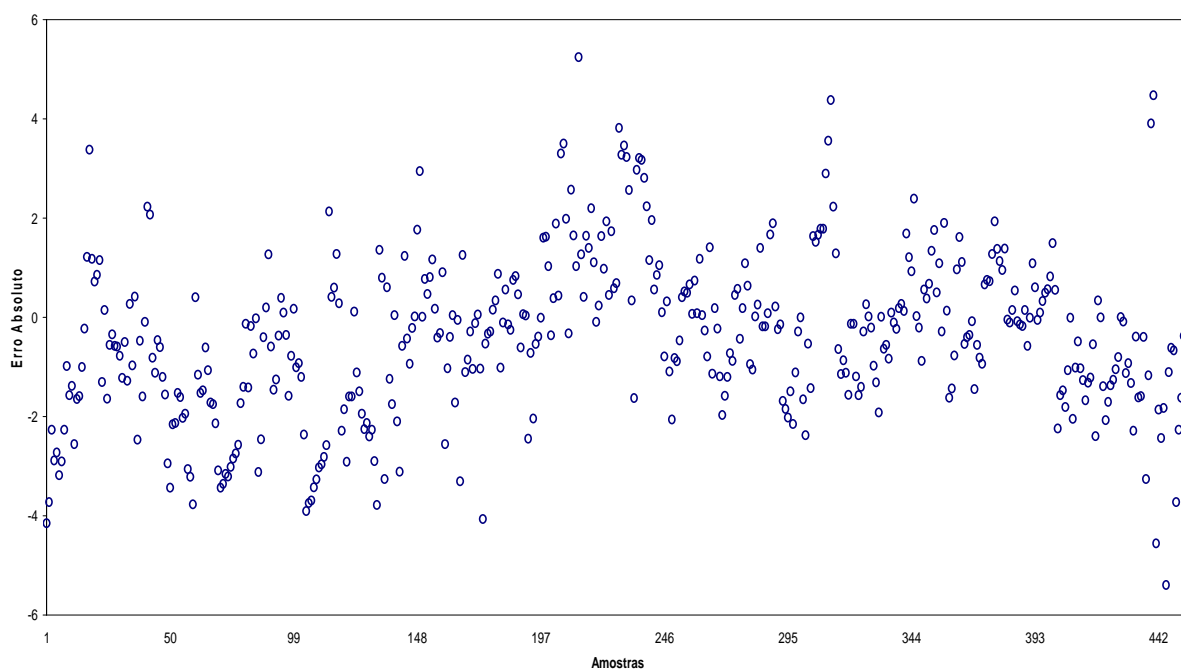


FIGURA 47 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 4 NO CADSIM PLUS

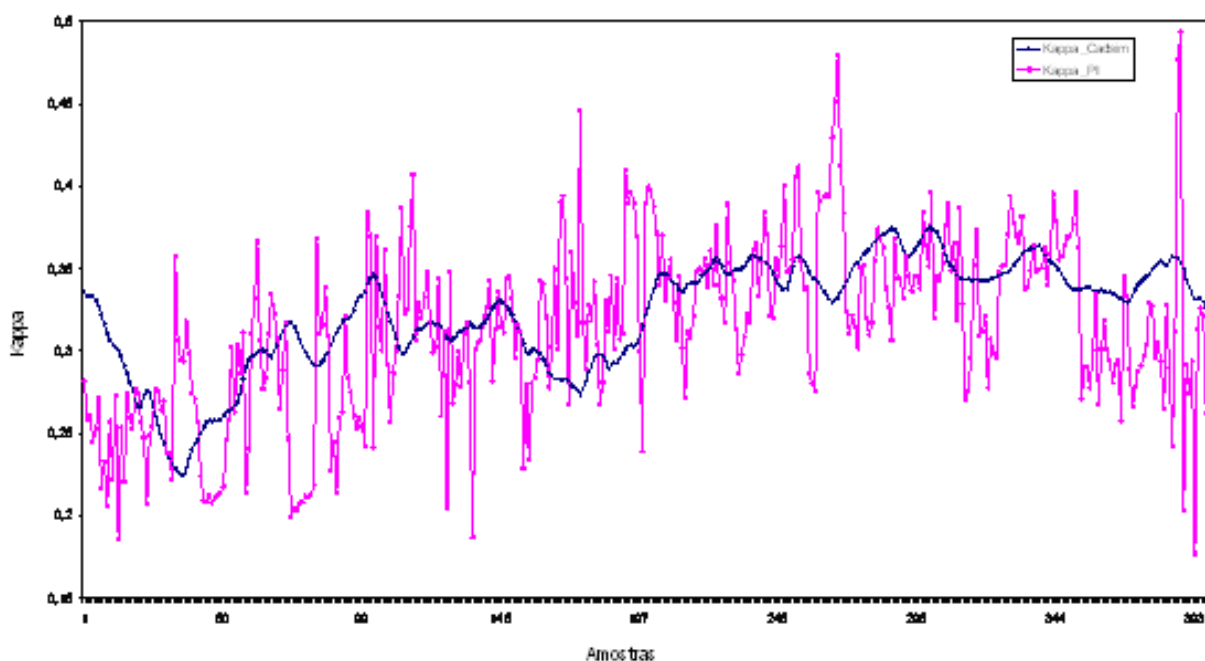


FIGURA 48 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 4 NO CADSIM PLUS

Pela Figura 48, pode-se notar que o modelo consegue acompanhar as flutuações do processo, com exceção de alguns pontos, os quais, provavelmente, provêm de um período transiente na operação.

As Figuras 49 e 50 mostram o consumo de químicos dentro do reator de designificação. A Figura 49 mostra os valores para a vazão mássica de oxigênio que entra no reator, e o oxigênio residual. A Figura 50 representa o mesmo balanço de massa, mas para a vazão volumétrica de álcali utilizada no processo. Os valores apresentados nos gráficos foram normalizados pela divisão por uma variável qualquer.

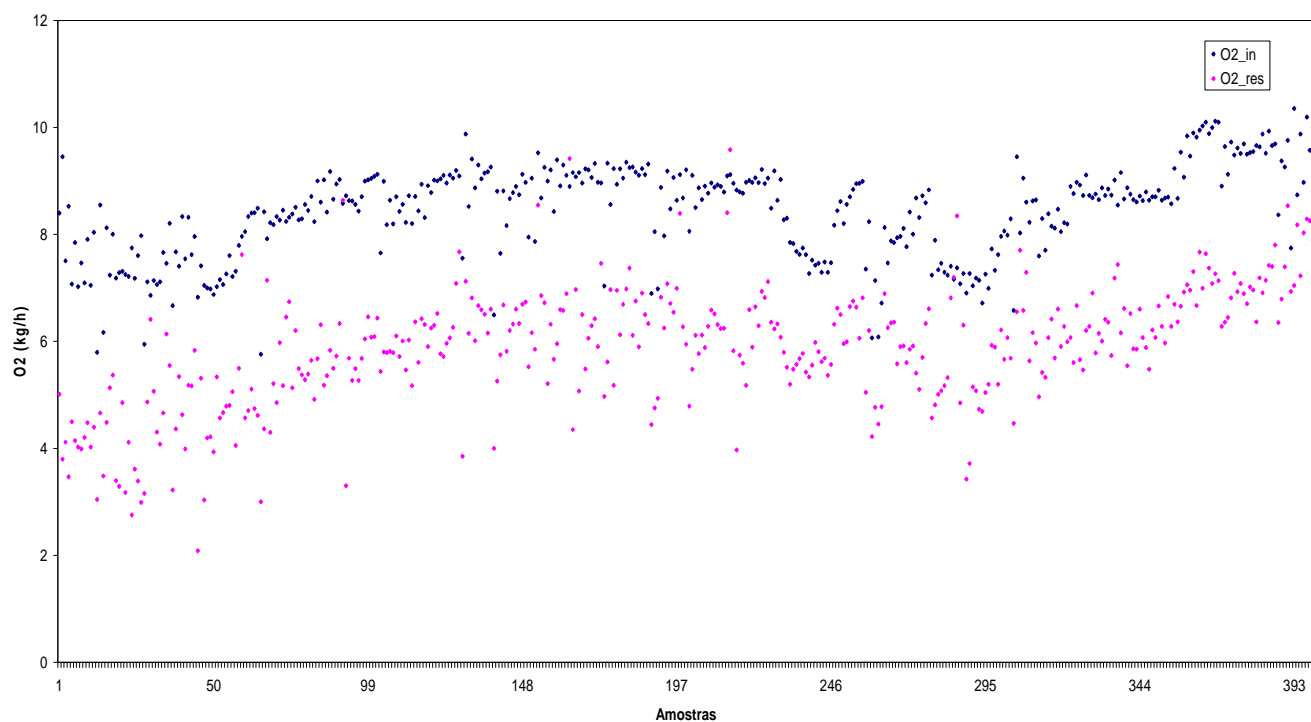


FIGURA 49 – VAZÃO MÁSSICA DE OXIGÊNIO DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO SIMULADOS PELO MODELO 4

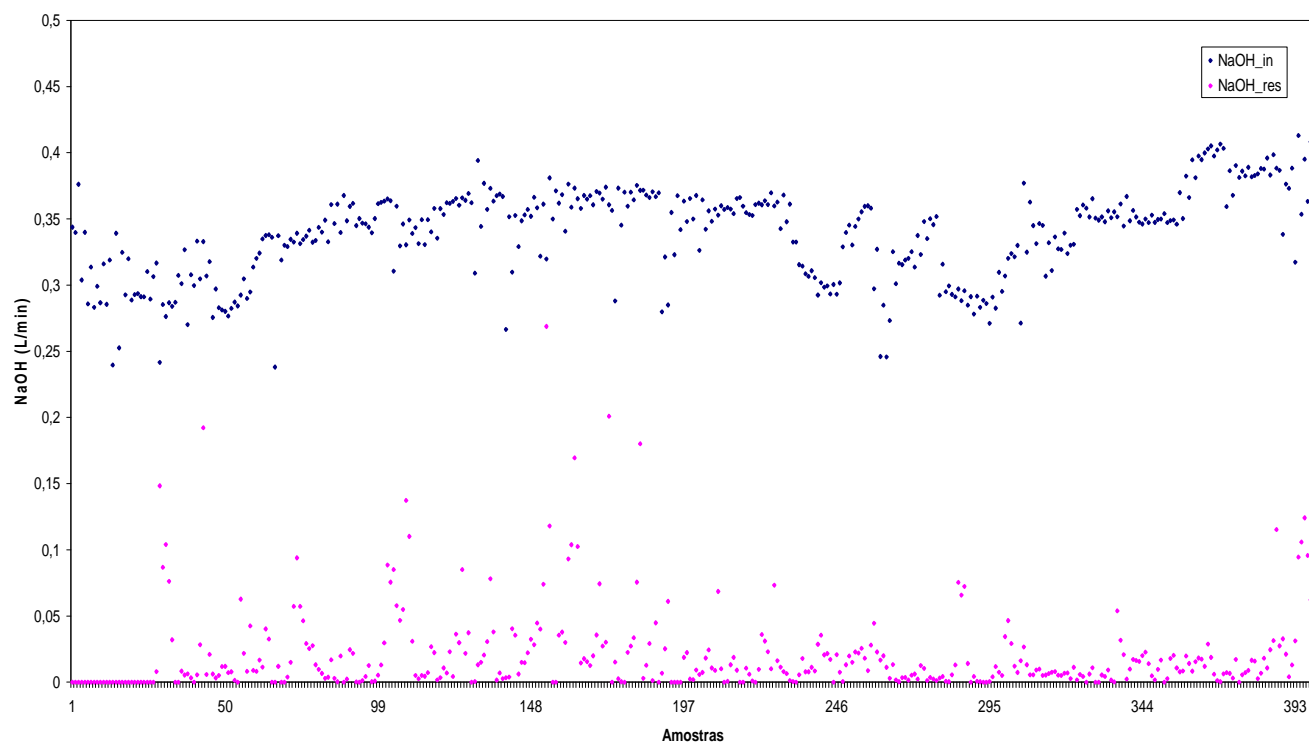


FIGURA 50 – VAZÃO VOLUMÉTRICA DE ÁLCALI DE ENTRADA E SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO SIMULADOS PELO MODELO 4

Pode-se verificar através da Figura 49 que essa linha também opera com excesso de oxigênio, e através da Figura 50, que praticamente todo o álcali é consumido na reação. Esse resultado corrobora a conclusão de que o oxigênio estava em excesso no meio reacional.

Os resultados mostrados a seguir são da segunda simulação realizada no CADSIM Plus, com os dados de entrada usuais de processos, ou seja, sem aquisição de dados através do Microsoft Excel. As análises qualitativas de variação de químicos em função de variações no número kappa na saída do reator possuem valores normalizados segundo a Equação 44.

Ao avaliar a quantidade de oxigênio aplicado ao processo, nota-se que aumentar a vazão desse químico, não altera o número kappa calculado, pois há excesso desse químico no meio reacional. Contudo, ao diminuir a quantidade aplicada, o número kappa de saída do reator aumenta, conforme ilustra a Figura 51.

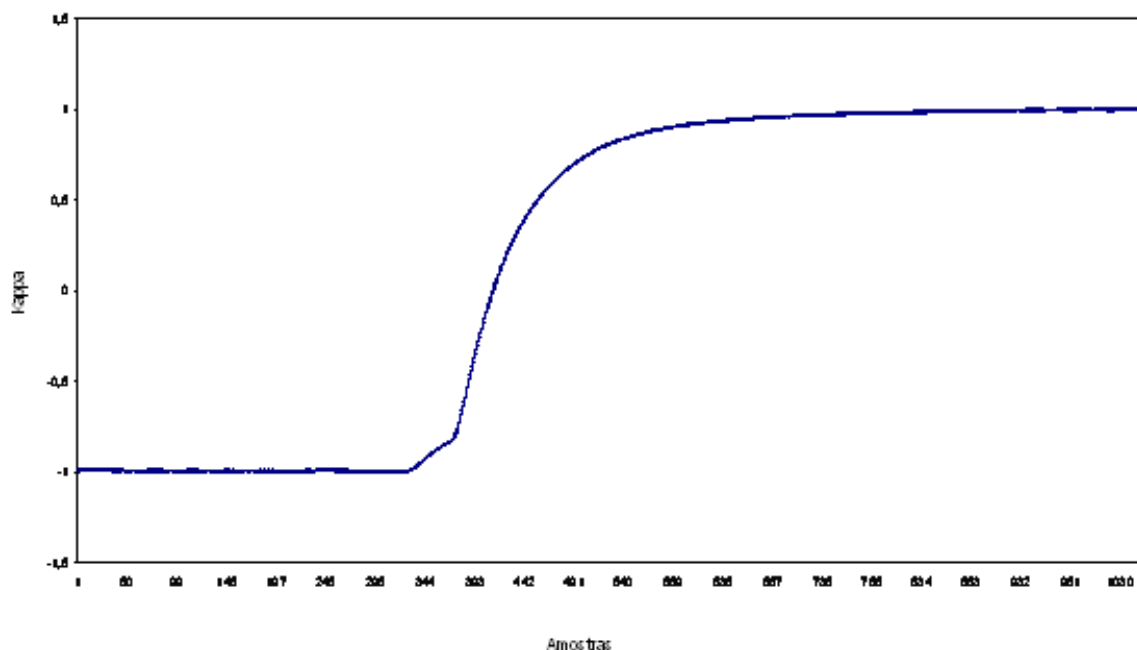


FIGURA 51 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE OXIGÊNIO SIMULADOS PELO MODELO 4

Ao aumentar a quantidade de álcali aplicado ao processo, nota-se que o número kappa calculado diminui, como era esperado. A Figura 52 ilustra essa variação.

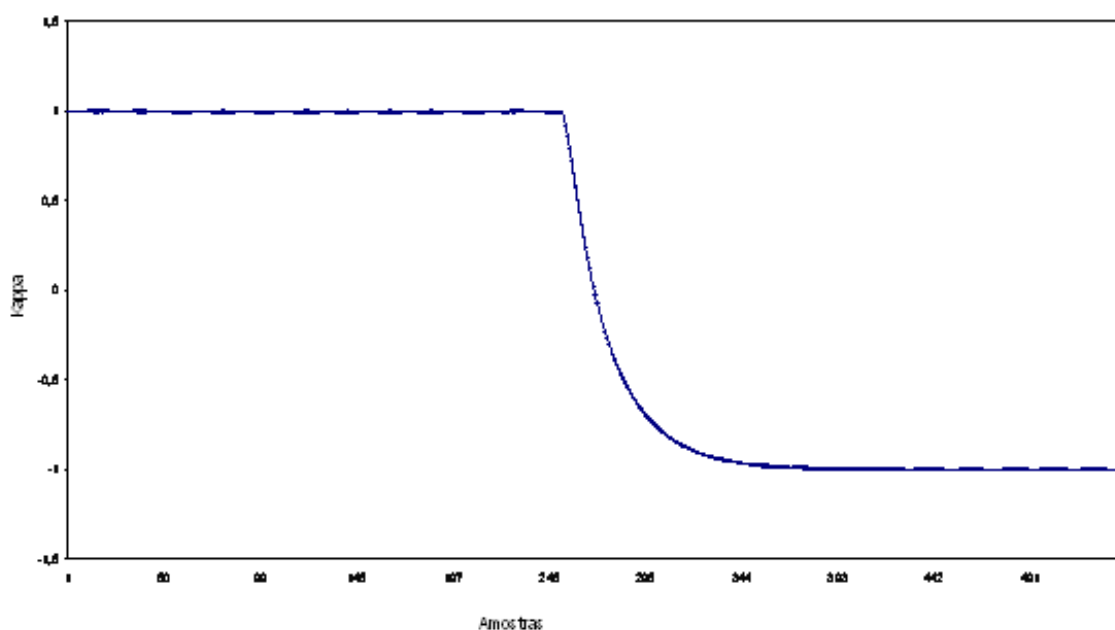


FIGURA 52 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM O AUMENTO DA VAZÃO DE ÁLCALI SIMULADOS PELO MODELO 4

Ao reduzir a quantidade de álcali aplicado ao processo, nota-se que o número kappa calculado aumenta, conforme ocorreu com a redução de oxigênio. A Figura 53 ilustra tal variação.

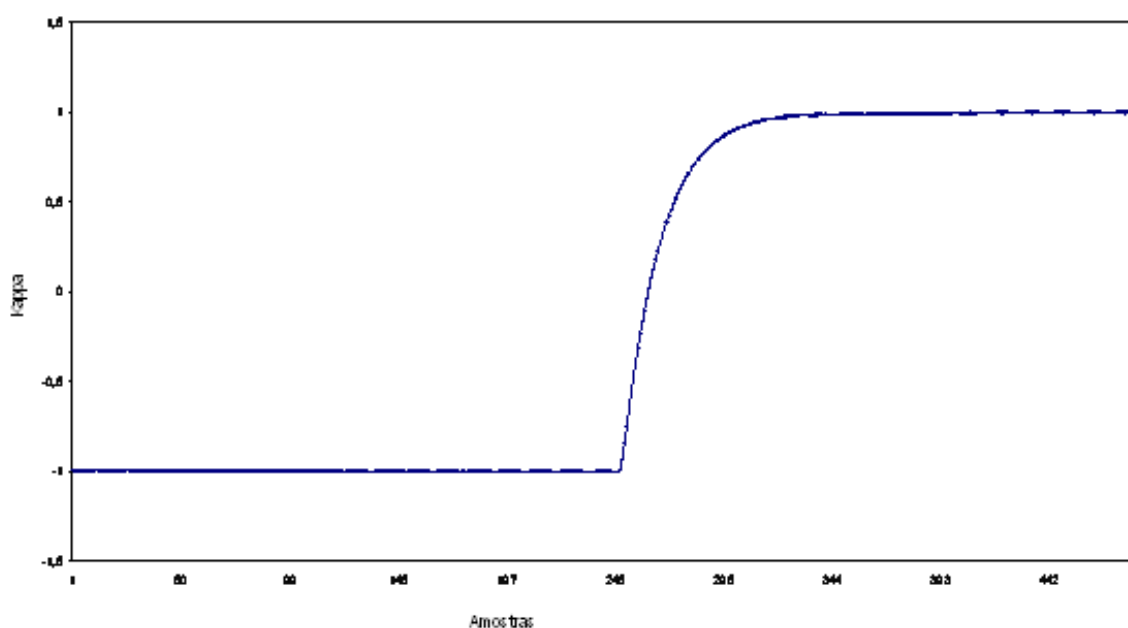


FIGURA 53 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR DE DESLIGNIFICAÇÃO DE ACORDO COM A REDUÇÃO DA VAZÃO DE ÁLCALI SIMULADOS PELO MODELO 4

4.3.3 Simulação da linha de branqueamento ECF

O processo de branqueamento ECF foi simulado com os modelos empíricos citados no item 4.2. Conforme dito anteriormente, os reatores D_{HT} e OP foram representados como um só, e o parâmetro de previsão do modelo foi o número kappa após o reator OP, representado pelo Modelo 5. No caso do reator D_1 , o parâmetro simulado foi a alvura da polpa que deixa o reator, dado pelo Modelo 6.

Para a primeira simulação, utilizou-se o protocolo DDE, através do qual realizou-se a troca de dados entre o software CADSIM Plus e o Microsoft Excel. Isso teve o intuito de avaliar a qualidade de previsão dos modelos.

O Modelo 5 apresentou um erro absoluto médio de 0,54 para o número kappa simulado na saída do reator OP. A Figura 54 ilustra os erros absolutos entre o número kappa simulado e o real, nota-se que o erro é aproximadamente ± 1 número kappa. A Figura 55 mostra o gráfico de tendência do número kappa simulado e do número kappa real do processo em função do número de amostras. Na Figura 55 os valores foram divididos por uma constante qualquer para assegurar o sigilo dos dados industriais.

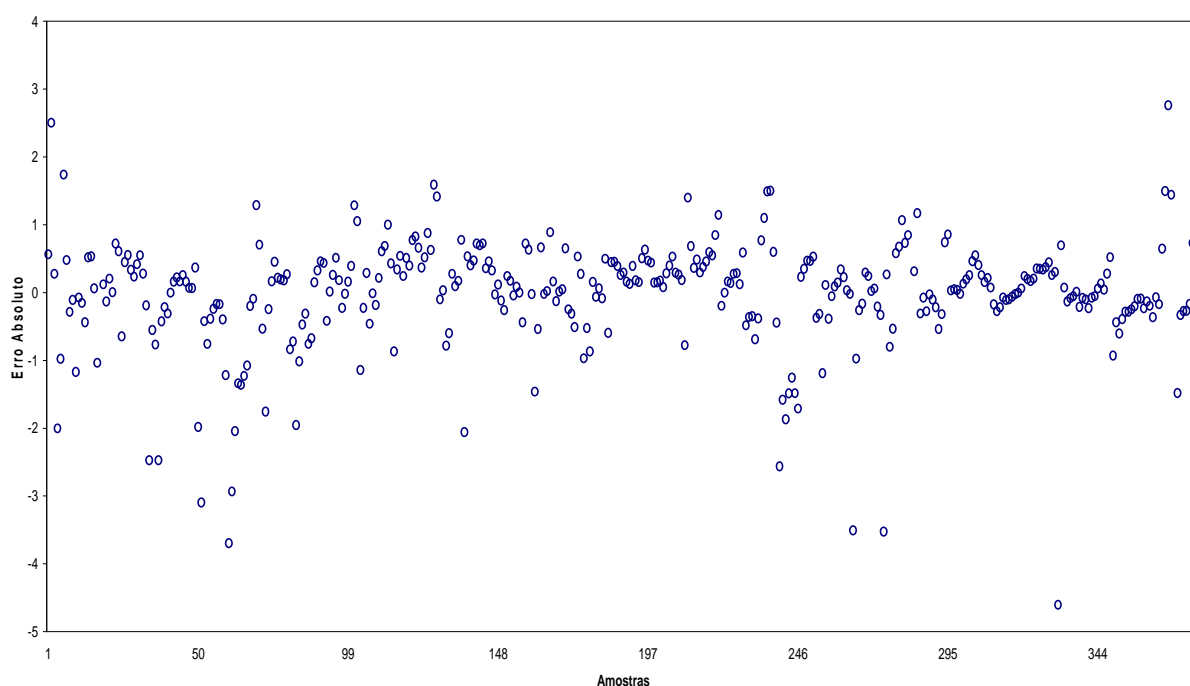


FIGURA 54 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 5 NO CADSIM PLUS

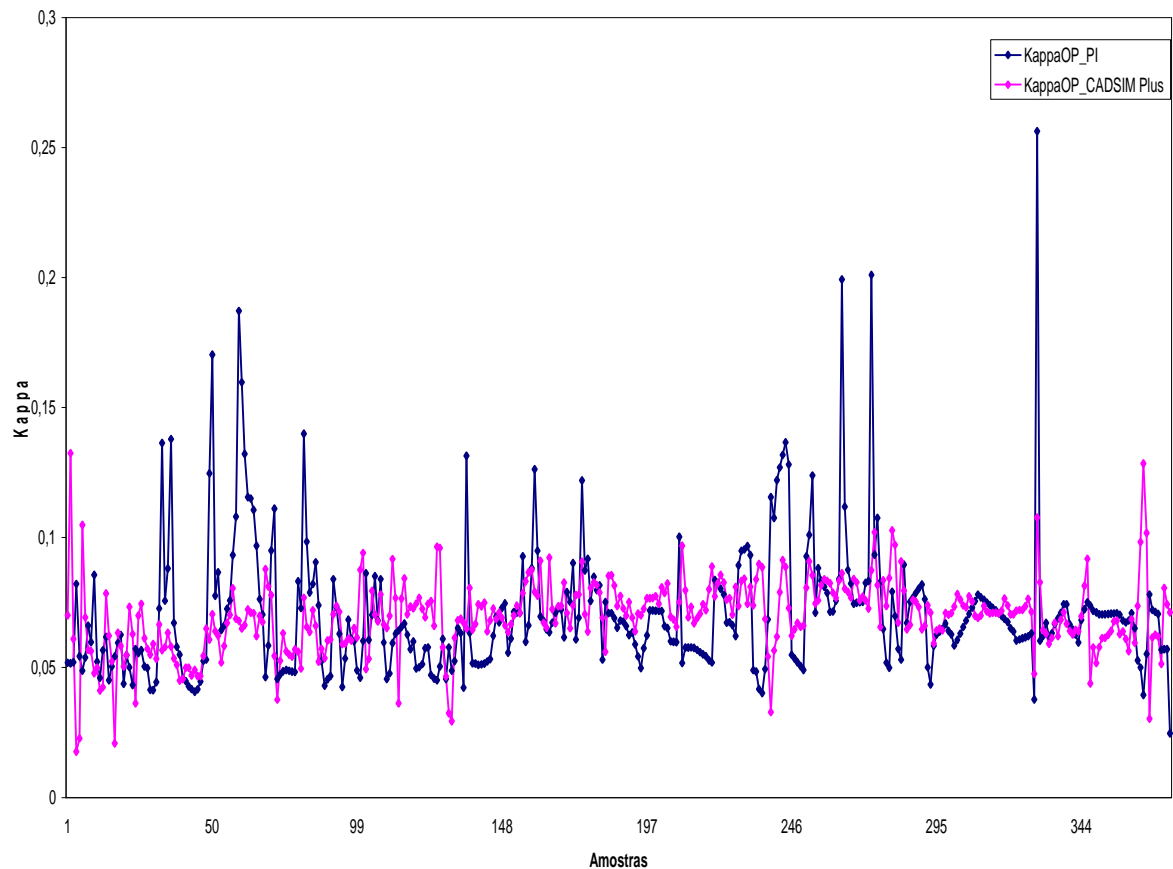


FIGURA 55 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE NÚMERO KAPPA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 5 NO CADSIM PLUS

Pela Figura 55, pode-se notar que o modelo acompanha o processo, com exceção de pontos que possuem altos valores de número kappa, provavelmente, provenientes de um período transiente na operação, ou de condições não utilizadas na etapa de ajuste de dados.

A alvura simulada pelo Modelo 6 apresentou um erro absoluto médio de 0,97. A Figura 56 ilustra os erros absolutos entre a alvura simulada e a real, nota-se que o erro é aproximadamente ± 2 número kappa. A Figura 57 mostra o gráfico de tendência da alvura simulada e real do processo em função do número de amostras. Na Figura 57 os valores foram divididos por uma constante qualquer para assegurar o sigilo dos dados industriais.

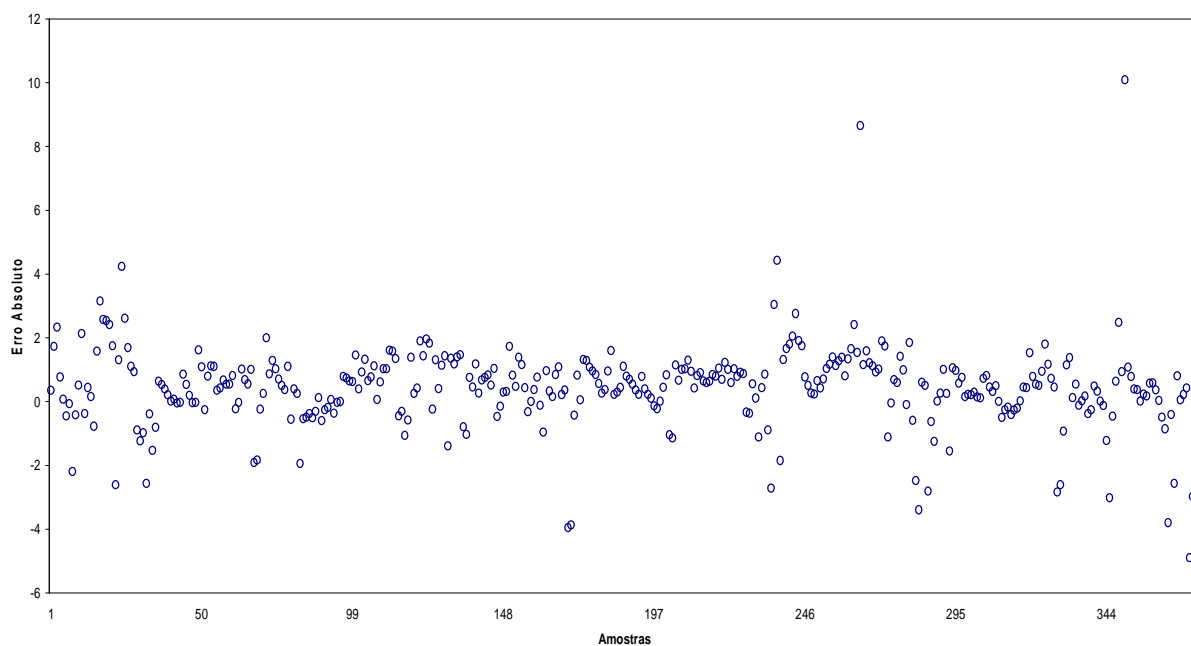


FIGURA 56 – ERROS ABSOLUTOS CALCULADOS PARA O MODELO 6 NO CADSIM PLUS

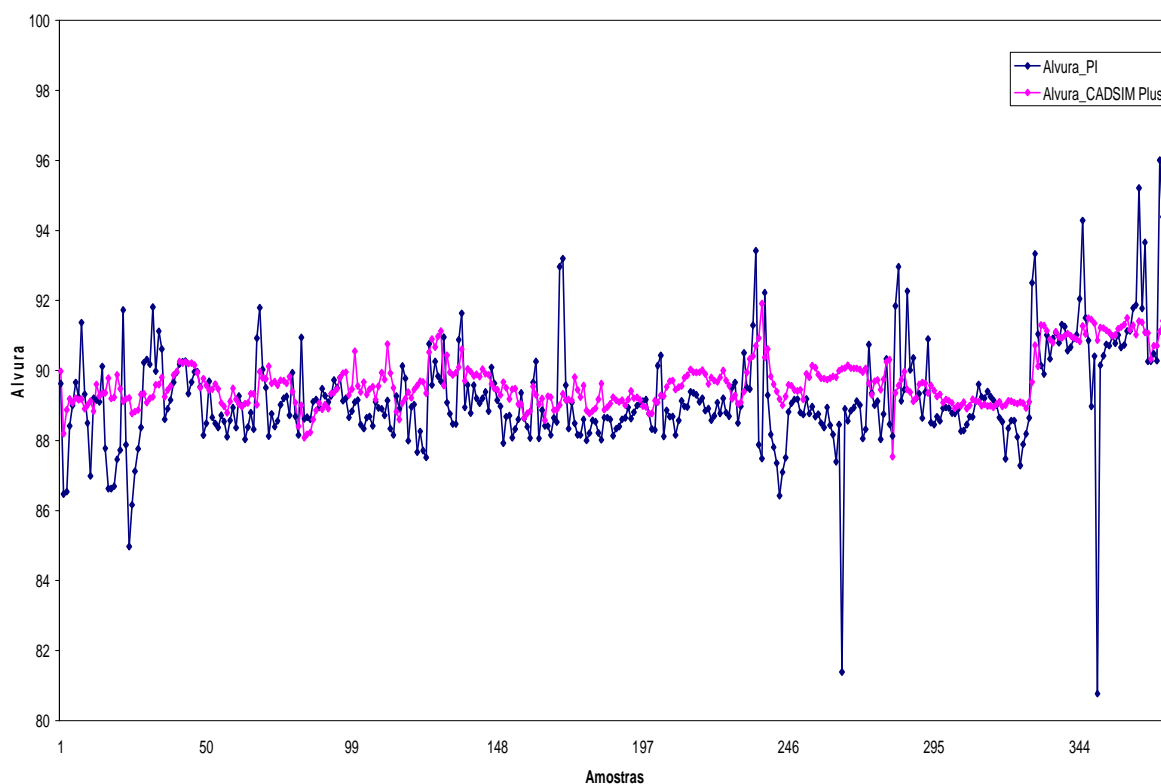


FIGURA 57 – COMPARAÇÃO ENTRE OS VALORES DE ALVURA REAIS E SIMULADOS PELO MODELO 6 NO CADSIM PLUS

Nota-se pelas Figuras 56 e 57 que os modelos simulados pelo CADSIM Plus foram mostraram-se eficientes para a previsão dos parâmetros de qualidade do processo, pois em ambos os casos os valores simulados acompanharam as variações processuais. O modelo não foi capaz de prever apenas valores em que o número kappa era demasiadamente alto e a alvura era baixa em relação à média processual. Como são dados esporádicos no processo, característicos de alteração de produção ou de variação na matéria-prima utilizada, isso não prejudica a eficiência do modelo.

Os resultados mostrados a seguir são da segunda simulação realizada no CADSIM Plus, sendo os dados de entrada valores médios usuais de processo. As análises qualitativas de variações no número kappa na saída do reator OP e de alvura de estocagem possuem valores normalizados segundo a Equação 44.

Ao variar a quantidade de dióxido de cloro aplicado no reator D_{HT} , nota-se que o número kappa calculado não sofre alteração significativa, pois, provavelmente, há excesso desse químico no meio reacional. Outro fator que comprova essa conclusão é a análise da Equação 67, que representa o modelo para o cálculo do número kappa. Além de desconsiderar a vazão volumétrica de dióxido de cloro, o parâmetro relativo à concentração do dióxido de cloro é levemente positivo e muito próximo de zero, sendo o menor dentre os demais parâmetros do modelo. Assim, a não influência dessa variável no modelo é caracterizada pelo excesso de dióxido de cloro na reação.

O modelo poderia ser aprimorado pela análise laboratorial da reação, em condições operacionais que garantissem que o dióxido de cloro não estivesse em excesso. Ou pela coleta de um novo conjunto de dados quando o processo industrial operasse com falta desse reagente.

Para avaliar a qualidade da simulação realizada pelo CADSIM Plus, foram realizados alguns perfis de tendência da variação do número kappa e da alvura conforme a quantidade de químicos aplicados no processo.

Em relação ao álcali aplicado no reator OP, aumentar sua vazão acarreta em um decréscimo do número kappa, conforme ilustra a Figura 58. O oposto aconteceu quando reduziu-se a vazão de álcali aplicado no processo, ou seja, o número kappa aumentou.

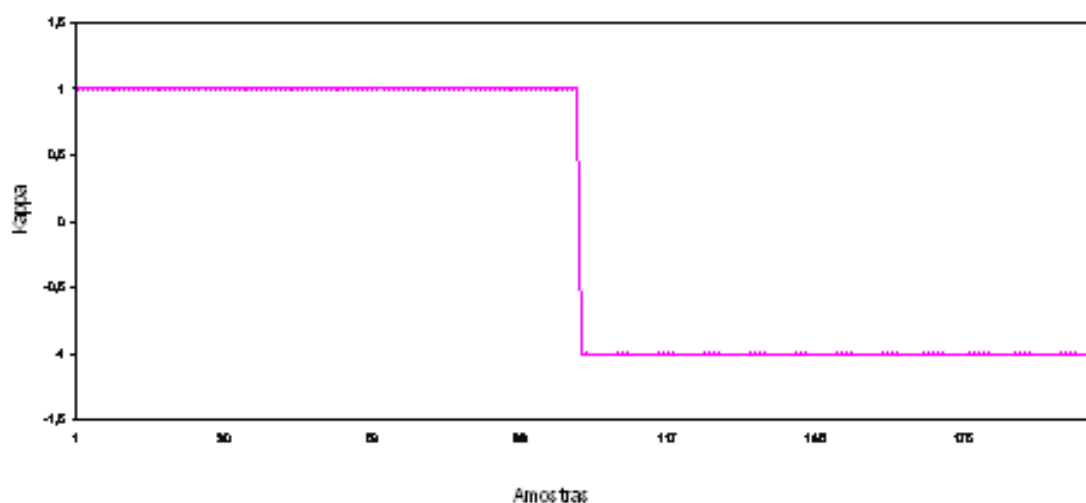


FIGURA 58 – VARIAÇÃO DO NÚMERO KAPPA DE SAÍDA DO REATOR OP DE ACORDO COM O AUMENTO DA VAZÃO DE ÁLCALI

As variações representadas pelo gráfico acima mostram apenas as condições iniciais e finais do processo, pois o modelo empírico utilizado não considera a dinâmica dos reatores.

Quanto ao peróxido de hidrogênio, aumentar sua vazão no reator OP, acarreta em um decréscimo do número kappa. O inverso ocorre quando aumenta-se a vazão desse químico. Outra alteração processual que pode ser prevista pelo simulador é a variação do número kappa de entrada no reator D_{HT} . A variação do número kappa de entrada é diretamente proporcional à variação do número kappa de saída do reator OP quando as demais variáveis do processo são mantidas constantes.

Como a alvura também é função do número kappa, o aumento do número kappa de entrada do reator D_{HT} , que provém de um maior número kappa de entrada do processo de deslignificação com oxigênio e acarreta em um aumento do número kappa de saída do reator OP, faz com que a alvura final diminua.

Outras alterações decorrentes de variações na vazão de dióxido de cloro aplicado ao reator D_1 , variações na temperatura do reator e da alvura de entrada são dadas pelo simulador.

O aumento da alvura inicia-se realmente na deslignificação com dióxido de cloro. A alvura, após o estágio de extração alcalina, aumenta com o grau de deslignificação e, o aumento da alvura é maior com o aumento da substituição do dióxido de cloro. O número kappa após o estágio de extração é correlacionado linearmente com a carga de dióxido de cloro requerida nos próximos estágios do branqueamento para atingir a alvura final desejada (DENCE; REEVE, 1996).

Assim, o excesso de dióxido de cloro, proveniente do reator D_{HT} , influencia o modelo do reator D_1 para previsão da alvura de estocagem, representado pela Equação 69, através do número kappa após o reator OP. Ou seja, apesar do parâmetro relativo à vazão de dióxido de cloro aplicada no reator D_1 não indicar excesso desse químico no meio reacional, a alvura de estocagem não varia significativamente com a alteração da vazão de dióxido de cloro aplicado ao processo.

Conforme aplicam-se mais químicos ao sistema reacional, eles tornam-se cada vez menos efetivos e a eficiência da reação diminui. Isso porque a reação atinge um limite além do qual não ocorre mais deslignificação nem ganho de alvura. O limite reacional tanto para o número kappa quanto para a alvura certamente está ligado à fração de lignina conhecida como lignina não reativa.

O aumento da temperatura da polpa de entrada do reator D_1 acarreta em um aumento da alvura, como era esperado. A Figura 59 mostra tal variação, a forma da curva é resultado da dinâmica do controlador de temperatura presente no processo. Contudo, o aumento da alvura é pequeno em relação ao aumento necessário da temperatura, restringindo-se por fatores econômicos relacionados ao uso de vapor e aos projetos dos equipamentos. Assim isso é um indício de que a temperatura do processo está próxima da temperatura ótima de operação.

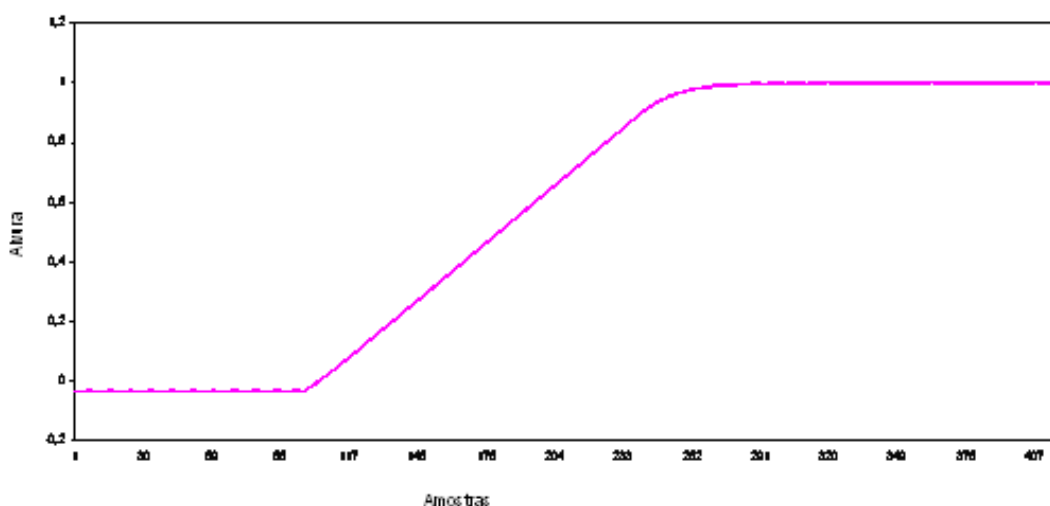


FIGURA 59 – VARIAÇÃO DA ALVURA DE ESTOCAGEM DE ACORDO COM O AUMENTO DA TEMPERATURA DA POLPA DE ENTRADA DO REATOR D_1

Deve-se atentar ao fato do excesso do dióxido de cloro no meio reacional, pois com isso a reação provavelmente já atingiu a estabilidade e, assim, a variação da temperatura não tem relevância em relação ao ganho de alvura.

Quanto à alvura de entrada do reator D_1 , nota-se que sua variação é diretamente proporcional à variação da alvura que sai do reator, como esperado.

Capítulo 5 – Conclusões

O objetivo desse trabalho foi criar um simulador representativo dos processos de deslignificação com oxigênio e de branqueamento ECF de polpa celulósica, através do uso de modelos cinéticos representativos das reações químicas, criando, assim, uma ferramenta útil para a realização de simulações rotineiras ou para previsões de resultados quando alterações operacionais forem necessárias.

A etapa que possibilitou o desenvolvimento do trabalho foi a coleta e análise de dados industriais. Foram analisados dados operacionais de março de 2008 a fevereiro de 2009 e, deste total foram selecionados 470 pontos que, por mais que tenham sido analisados cuidadosamente para garantir o estado estacionário, podem ainda conter erros advindos de calibração instrumental, aquisição de dados ou processamento de sinais pelo software PI.

Para representar a cinética das reações químicas envolvidas nesses processos foram obtidos modelos fenomenológicos e empíricos através da aquisição de dados industriais.

Utilizaram-se dois modelos fenomenológicos para representar a deslignificação com oxigênio, com base nos modelos da literatura adaptados para o caso em estudo. Ambos os modelos foram capazes de prever o número kappa de saída do reator de deslignificação e, possibilitaram a obtenção de perfis para consumo de álcali e para decaimento do número kappa. Contudo, apenas o modelo que considerou a presença do oxigênio foi capaz de ser implementado no simulador CADSIM Plus e gerar resultados consistentes.

Modelos empíricos não lineares foram obtidos para representar o branqueamento ECF. Um modelo foi desenvolvido para prever o número kappa após o reator OP, englobando as variáveis dos reatores D_{HT} e OP. Outro modelo foi obtido para prever a alvura da polpa branqueada, que sai do reator D_1 . O sistema representado no simulador CADSIM Plus apresentou um erro absoluto médio baixo para as duas variáveis previstas pelos modelos.

A vantagem da modelagem fenomenológica é que, uma vez validados os modelos, eles tornam-se uma metodologia potencialmente útil para a investigação do comportamento da reação em diversas condições de operação. Os modelos empíricos são vantajosos nos casos em que as informações sobre o processo são escassas. Sendo adequados para muitos propósitos, além de apresentarem simplicidade no procedimento de calibração e, serem eficientes no estudo de sistemas com interações complexas.

Os modelos desenvolvidos neste trabalho foram capazes de prever o número kappa e a alvura da polpa. Todos os modelos desenvolvidos apresentaram erros relativos da mesma ordem de grandeza, em torno de 10 % e, foram capazes de simular o processo no estado estacionário.

Os modelos representativos do processo de deslignificação apresentaram um erro relativo médio de 13 % para uma linha de deslignificação. A outra linha de deslignificação apresentou um erro relativo médio de 10 %. Esses modelos são aplicáveis para previsão de número kappa normalizado na faixa de 1,2 a 1,6 unidades de número kappa. Os modelos obtidos por Rubini (2006) apresentaram erros relativos médios em torno de 8,5 os valores estão de acordo com os erros encontrados na literatura, em torno de 8 - 20% (HSU; HSIEH, 1988; MYERS; EDWARDS, 1989 *apud* RUBINI, 2006). Isso mostra que os modelos obtidos nesse possuem boa acurácia para representar o processo real, pois são da mesma ordem de grandeza dos erros obtidos por outros autores da literatura. Os desvios encontrados foram levemente superiores aos obtidos em outros trabalhos, devido ao fato de ser um processo novo em operação, o que acarreta em variações processuais e operação não-estacionária.

Para o branqueamento ECF, o erro relativo médio para o modelo representativo dos reatores D_{HT} e OP foi em torno de 18 %. Para o reator D_1 , o erro relativo médio foi de 1 %. Nos demais trabalhos publicados na literatura não há a especificação do erro do modelo, apenas teste de inspeção visual, como no trabalho de Calais, Jain e Mortha (2008).

O ajuste dos parâmetros lineares dos modelos foi feito pela técnica dos mínimos quadrados e, os parâmetros não lineares foram obtidos com o uso de métodos clássicos de otimização, como: BFGS, DFP, *Steepest Descent*, *Gauss Newton*, *Levenberg-Marquardt* e *Simplex*. O procedimento é simples de ser implantado e adaptado, tanto para os modelos fenomenológicos quanto para os empíricos, fornecendo resultados satisfatórios em ambos os casos. Contudo, a rotina de *Simplex* não se mostrou eficaz na resolução dos modelos fenomenológicos.

O simulador mostrou-se eficiente em reproduzir interações entre as variáveis do processo, principalmente em relação às alterações provenientes das vazões dos químicos utilizados no processo. O simulador também pode ser utilizado para ajuste e análise dos controladores. Com essa ferramenta foi possível analisar se havia excesso de químicos utilizados no processo e, avaliar a qualidade da mistura reacional.

Para melhorias no processo sugere-se a coleta de um novo conjunto de dados representativos de grandes variações processuais no estado estacionário para aprimorar a capacidade de predição dos modelos.

Outra melhoria poderia ser feita pela aquisição de valores de medidas da concentração de álcali na entrada do reator de deslignificação e, análises laboratoriais deste reagente na saída do reator de deslignificação para aferição dos perfis temporais gerados com os modelos fenomenológicos.

É interessante realizar medidas intermediárias de número kappa entre os reatores D_{HT} e OP para melhorar a precisão dos modelos empíricos desenvolvidos e possibilitar a otimização de individual desses reatores.

Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros

Propõe-se que dados de viscosidade da polpa sejam coletados, tanto após a designificação com oxigênio quanto entre os estágios do branqueamento ECF, para melhorar a caracterização dos processos. Assim, os modelos matemáticos podem ser melhorados e um indicador de qualidade da polpa após as reações pode ser previsto junto com o número kappa e alvura.

Para aumentar a aplicabilidade industrial deste trabalho, recomenda-se a realização de uma simulação preditiva através da modelagem reversa. Ou seja, através dos dados de saída do processo os modelos são capazes de prever os dados de entrada. Por exemplo, com os parâmetros de qualidade do processo, como: número kappa, alvura e viscosidade, o modelo prevê a quantidade de produtos químicos necessários para as reações, a temperatura ótima de operação e o número kappa de entrada do processo

REFERÊNCIAS

AGARWAL, S.B; GENCO, J.M.; COLE, B.J.M.; MILLER, W. **Kinetics of oxygen delignification**. Journal of Pulp and Paper Science, v. 25, n.10. out. 1999.

ANDRITZ AUTOMATION, Disponível em: <<http://www.ideas-simulation.com>>. Acesso em: janeiro/2009.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE CELULOSE E PAPEL. **Relatório Estatístico 2007-2008**. BRACELPA, 2008.

AUREL SYSTEMS INC. CHEMICAL PROCESS SIMULATION SOFTWARE TOOLS & SERVICES. Disponível em: <<http://www.aurelsystems.com>>. Acesso em: julho/2008.

BLOM, C., FUJIWARA, N., HOLTINGER, L., MEULLER, L. **ECF Bleaching of Softwood and Eucalyptus Pulps – a Comparative Study**. EKA Chemicals, 2003.

BOGO, A. L., HERSCHMILLER, D. W., HIDALGO, G., NUNES. P. **Utilização de simulação dinâmica para verificação de sistema de controle da Fábrica C da Aracruz Celulose MONTE ALEGRE e treinamento de operadores**. 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, ABTCP. São Paulo, Brasil, 2002.

CALAIS, C., JAIN, S., MORTHA, G. **New and Improved Models for all Stages in Full ECF Bleaching Sequences of Softwoods and Hardwoods**. Tenth International Conference on Computer Modeling and Simulation, [Institute of Electrical and Electronics Engineers](#) (IEEE), 2008.

CARDOSO, G. S. **Fabricação de Celulose**. Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial, SENAI, V. 1, 2006.

CHANG, H., JAMEEL, H., KADLA, J. F., SEVENSON, D.R. **Inorganic Reactions in Chlorine Dioxide Bleaching of Softwood Kraft Pulp**. Journal of Wood Chemistry and Technology, 26: 201–213, Taylor & Francis Group, LLC, 2006.

CHBEL, M., LAPERRIÈRE, L. **Development of a Jacobian module for advanced pulp and paper simulation and control**. Tappi Journal, 2009.

COLODETE, J. L. EIRAS, K. M. M. VENTORIM, G. **Alternativas para aumentar a eficiência do branqueamento ECF de polpa kraft de eucalipto.** 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel, São Paulo, out. 2002.

DAHL, O., LAMPELA, K., TOLONEN, P. **Optimization of pH in ECF bleaching.** Pulping Conference Proceedings, 1999.

DAHLQUIST, E. **Process Simulation for Pulp and Paper Industries: Current Practice and Future Trend.** Chemical Product and Process Modeling, Vol. 3, artigo 18, Universidade de Malardalen, Suécia, 2008.

DENCE, C. W., REEVE, D. W. **Pulp Bleaching Principles and Practices.** Tappi Press, Atlanta, GA, 1996.

FINNISH AMERICAN PAPER ENGINEERS' TEXTBOOK (FAPET). **Chemical Pulping.** Livro.6A, Papermaking Science and Technology, Helsinki, 2000. 1 CD-ROM.

GUSTAFSON, R. R., LEWIS, J. R. **Dynamic Modeling of the D0 Stage of a DEOPD Bleach Sequence.** TAPPI Fall Conference & Trade Fair, 2002.

HAMAGUCHI, M. **Análise do circuito de água em processo de fabricação de papel imprensa integrada com produção de pastas termomecânicas.** Dissertação – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

HONEYWELL. Disponível em: <<http://www.honeywell.com>>. Acesso em: janeiro/2009.

MCCUBBIN, N. **New Process Simulation Software.** Pulp and Paper, V. 3, 98:5, Canada, 1997.

METSO'S AUTOMATION Disponível em: <<http://www.metso.com/automation>>. Acesso em: janeiro/2009.

RUBINI, B. R. **Desenvolvimento de Modelos Matemáticos para uma Planta de Deslignificação de Polpa Celulósica com Oxigênio.** Dissertação – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2006.

SIXTA, H. **Handbook of pulp, Pulp Bleaching.** Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, Weinheim, 2006.

TESSIER, P., SAVOIE, M. **Chlorine Dioxide Bleaching Kinetics of Hardwood Kraft Pulp**. ISAC Technology Inc. 2000.

VIOLETTE, S. M. **Oxygen delignification kinetics and selectivity improvement**. Tese (Doutorado em Engenharia Química). University of Maine. Orono, 2003.

GLOSSÁRIO

Álcali – Ver hidróxido de sódio.

Cavaco – Peça de madeira de pequenas dimensões.

Celulose – Principal constituinte da estrutura da madeira, ocorrendo nas diversas espécies do reino vegetal. Quimicamente é um polissacarídeo linear de fórmula empírica $(C_6H_{10}O_5)_n$ e peso molecular variável, de acordo com a fonte da celulose, mas normalmente maior que

$1.000.000 \frac{g}{mol}$. A celulose de madeira é o material remanescente do cozimento e

branqueamento da madeira, ou seja, após a remoção da lignina e alguns carboidratos.

Compostos cromóforos – Compostos coloridos que contêm estrutura básica cromogênica, usualmente um conjunto conjugado de duplas ligações que absorvem radiação na região do visível e do ultravioleta. O composto que absorve luz na polpa é a lignina ou produtos da lignina formados em reações durante a polpação.

Consistência – Porcentagem em peso de material fibroso seco em forno. Também é conhecido como densidade, sólidos na polpa ou concentração da polpa. A uma determinada razão de químicos na polpa, o aumento da consistência aumenta também a concentração de químicos na solução e conseqüentemente um aumento da taxa de reação; daí a importância da consistência na indústria de celulose e papel. É classificada em: baixa consistência, até 4%, média consistência, de 10 a 16% e alta consistência 30% ou mais.

Os termos utilizados para expressar a consistência são: % o.d.(*oven dry*) porcentagem de polpa seca em forno na suspensão determinada pela

expressão: $\% \text{ o.d.} = \frac{\text{quantidade de polpa seca no forno (polpa o.d.)}}{\text{quantidade de polpa úmida (antes de secar)}} \cdot 100$; % a.d. (*air dry*)

porcentagem de polpa seca ao ar na suspensão, determinada pela expressão:

$\% \text{ a.d.} = \frac{\text{quantidade de polpa seca no forno (polpa o.d.)}}{0,9}$.

Consumo de químicos – Quantidade de químicos consumidos por uma quantidade de polpa durante o estágio de deslignificação.

Cozimento – Ver polpação.

Deslignificação – Processo de remoção de lignina de madeira e outros materiais celulósicos com o uso de produtos químicos, como oxigênio e compostos clorados. O resíduo da deslignificação consiste basicamente de celulose e hemi-celulose.

Deslignificação com Oxigênio – Tratamento da polpa com oxigênio em meio alcalino para oxidar, degradar e solubilizar a lignina. O estágio de deslignificação com oxigênio está localizado entre os estágios de cozimento e de branqueamento, remove até 50% da lignina residual da polpa marrom (polpa efluente da polpação) sem danificar suas fibras ou alterar suas propriedades. Os químicos utilizados neste processo são compatíveis aos utilizados no cozimento *Kraft* tornando possível a reciclagem do filtrado do estágio para a caldeira de recuperação.

Digestor – Vaso utilizado para o cozimento (polpação) de matérias-primas fibrosas para produzir polpa e remover lignina. O vaso pode ser utilizado em processos contínuos ou em batelada. O digestor é construído com metais que resistem a altas temperaturas e pressões e produtos químicos corrosivos.

Dióxido de cloro – Reagente utilizado para deslignificação e branqueamento de polpa celulósica.

Hemi-celulose – Classe de polissacarídeos que são associados à celulose. A hemi-celulose possui peso molecular menor que a celulose, tipicamente entre 20.000 a 40.000 $\frac{g}{mol}$. São, normalmente, ramos na molécula da celulose e podem ser substituídas por outros açúcares ou ácidos urônicos. Contêm mais de um tipo de açúcar monomérica em sua composição básica, os “açúcares de madeira”: glucose, manose, galactose, xilose e arabinose.

Hidróxido de sódio – Composto alcalino também conhecido como soda cáustica e álcali.

Lignina – Parte da célula vegetal que não contém carboidratos. É usualmente determinada como o resíduo da hidrólise do vegetal com um ácido forte, após a remoção de ceras e outros extrativos. A lignina é amorfa, possui alto peso molecular e sua estrutura é

predominantemente constituída de anéis aromáticos. Sua composição varia de acordo com o método de isolamento, espécie, idade do vegetal, condições de crescimento do vegetal, entre outros fatores. A lignina é praticamente toda removida durante o processo de polpação química. Os processos de deslignificação e branqueamento removem e modificam a lignina remanescente na polpa.

Hardwood – Madeira obtida de árvores angiospermas, como eucalipto, *maple* (árvore característica do Canadá), carvalho. Essas árvores são caracterizadas por apresentarem ampla folhagem e são comuns em zonas temperadas.

Softwood – Madeiras de coníferas de folhas pontiagudas como pinheiros, abeto e algumas variedades de cedro.

Número Kappa – Valor de teste que relaciona linearmente a quantidade de lignina remanescente na polpa após o cozimento (polpação) e, desta forma, um estimador da demanda de químicos para o processo de deslignificação e branqueamento. O número kappa é a quantidade de mililitros de solução 0,1 N de permanganato de potássio (KMnO_4) normalizado reduzido de um grama de polpa seca em forno sob condições controladas. O resultado é corrigido para o consumo de 50% de permanganato adicionado. O procedimento para determinar o número kappa foi padronizado pelo Comitê de Testes de Polpa da Divisão de Qualidade de Produtos e Processos da TAPPI em 1976, norma T 236 hm-85. O cálculo do número kappa é determinado pela expressão: $K = \frac{p \cdot f}{w}$, sendo K o número kappa, f o fator de correção para 50% de consumo de permanganato, em função de p ; w a quantidade de polpa *o.d.* em gramas; $p = \frac{(b - a)N}{0,1}$, sendo p a quantidade de permanganato, em mililitros, consumida efetivamente durante o teste; b quantidade de tiosulfato, em mililitros, consumido durante o teste; e N a normalidade do tiosulfato.

Papel cartão – Produto resultante da união de várias camadas de papel e sobrepostas, iguais ou distintas, que se adere por compressão.

Polpa – Termo utilizado para descrever as fibras após o estágio de polpação quando a fibra é liberada do cavaco ou palha, algodão, etc.

Polpa celulósica – Polpa obtida pelo uso de produtos químicos e calor que dissolvem a lignina que mantém as fibras celulósicas unidas. Os processos básicos de polpação química são o processo sulfato (Kraft), sulfito e soda.

Polpação – Processo de separar a matéria-prima celulósica (como cavacos, palitos, palhas e papel reciclado) em polpa fibrosa própria para a fabricação de papel ou papelão. O processo de polpação varia desde uma simples ação mecânica de esmagamento da matéria prima até uma complexa seqüência de digestão (cozimento).

Polpação Kraft – Processo de polpação alcalina que utiliza uma combinação de hidróxido de sódio e sulfato de sódio como agentes de cozimento. O termo *Kraft* é alemão e significa “forte”, um termo propício já que o processo *Kraft* é o mais agressivo entre os processos de polpação química.

Reator de fluxo ascendente – Vaso para reação em que a polpa é alimentada na parte inferior e bombeada para a saída, na parte superior do vaso.

Viscosidade – Medida de degradação causada pelos processos de polpação, deslignificação e branqueamento dos carboidratos de alto peso molecular, principalmente celulose, nas polpas. Idealmente, os químicos utilizados deveriam remover ou branquear somente a lignina e demais compostos coloridos na polpa, sem danificar ou degradar as fibras celulósicas. Mas a polpação, a deslignificação e o branqueamento também atacam as moléculas celulósicas, diminuindo a viscosidade da polpa. A perda no valor da viscosidade pode acarretar na fragilidade da polpa. Existem dois procedimentos para determinar o valor da viscosidade da polpa: o padrão estabelecido pela TAPPI e o padrão ASTM. O procedimento para determinar a viscosidade da polpa (conhecida como viscosidade TAPPI) padronizada pelo Comitê de Testes de Polpa da Divisão de Qualidade de Produtos e Processos da TAPPI em 1982 (última revisão em 1994), norma T 230 om-94 é feito através da expressão: $V = C \cdot t \cdot d$, sendo V a viscosidade da solução da polpa em centipoise (cp); C é a constante do viscosímetro encontrada na calibração do instrumento; t é o tempo médio de teste, em segundos; e d a densidade da solução da polpa, em gramas por centímetros cúbicos (normalmente igual a 1,052). O padrão ASTM (D1795-62) estima a viscosidade intrínseca da polpa em $\frac{mL}{g}$.